



Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois jusqu'à 300°C : Transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques

Florence Avat

► To cite this version:

Florence Avat. Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois jusqu'à 300°C : Transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques. Mathématiques générales [math.GM]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris; Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1993. Français. NNT : 1993ENMP0439 . tel-00831249

HAL Id: tel-00831249

<https://theses.hal.science/tel-00831249>

Submitted on 6 Jun 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 97ED

THESE

présentée par

Florence AVAT

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS ET DE
L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité: Energétique)

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES TRAITEMENTS THERMIQUES DU BOIS JUSQU'A 300°C: TRANSFORMATIONS CHIMIQUES ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES.

soutenue à Saint-Etienne le 29 octobre 1993

JURY : Messieurs	ADNOT J.	président
	JANIN G.	rapporteur
	TAVERDET J.L.	"
	BIANCHI D.	examineur
	BOURGOIS J.	"
	GUYONNET R.	"

N° d'ordre : 97ED

THESE

présentée par

Florence AVAT

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS ET DE
L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité: Energétique)

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES TRAITEMENTS THERMIQUES
DU BOIS JUSQU'A 300°C: TRANSFORMATIONS CHIMIQUES ET
CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES.**

soutenue à Saint-Etienne le 29 octobre 1993

JURY : Messieurs	ADNOT J.	président
	JANIN G.	rapporteur
	TAVERDET J.L.	"
	BIANCHI D.	examineur
	BOURGOIS J.	"
	GUYONNET R.	"

A mes parents et mes frères Xavier, Loïc et Brice

A Nick

A mes amis

Au terme de ce travail, je remercie Monsieur F. LANCELOT qui m'a accueilli au sein de son laboratoire de l'Ecole des Mines de St-Etienne. Mes remerciements vont aussi à Monsieur J. BOURGOIS, pour la confiance qu'il m'a témoignée en me proposant ce sujet et pour son rôle dans cette recherche en tant que directeur de thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à tous les membres du jury :

- Monsieur J. ADNOT, Professeur à l'école des Mines de Paris et responsable de la formationn doctorale, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

- Monsieur G. Janin, Directeur de recherche à l'INRA de Champenoux pour, l'intérêt qu'il a porté à ce travail en tant que Rapporteur et ses nombreux conseils lors de la rédaction de ce mémoire.

- Monsieur J.L. Taverdet, Professeur à l'Université de St-Etienne, qui a bien voulu apporter ses réflexions sur cette étude et a accepté d'être Rapporteur.

- Monsieur D. BIANCHI, Professeur à l'ICPI de Lyon, qui m'a permis de réaliser des essais dans son laboratoire et a accepté de participer à ce jury.

- Monsieur R. GUYONNET, Docteur ingénieur à l'Ecole des Mines de St-Etienne, pour nos nombreuses discussions tout au long de ce travail et sa participation au jury.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes qui en m'ouvrant les portes de leur laboratoire ou en me conseillant m'ont permis d'avancer dans mes travaux, particulièrement : Mesdames ANSELME, GIRARD, PIJOLAT, Messieurs FILLIT, GUYOT, JOUFFREY.

Je remercie toutes les personnes qui, de loin ou de près, ont participé à la réalisation de ce travail notamment Mesdames BARTHOLIN, BIGOURAUX, BRUYAS, DANNA, GIBERT, MATHAIS, Messieurs CHERBLANC, VAILLANT et particulièrement Monsieur BESSET qui, avec beaucoup de bonne volonté, m'a aidé lors des rétifications et de l'usinage des échantillons.

Je ne saurais oublier Georges pour son aide précieuse en informatique et Françoise pour les "petites choses" qui font la différence, ainsi que pour leur amitié.

Merci également à tous mes collègues pour leur soutien scientifique et moral, leur amitié, particulièrement Isabelle, François, Gilles, Helmut, Pascal, Satish, Stéphane.

Aux autres, je souhaite une bonne continuation.

Préparer une thèse est une expérience passionnante, je remercie tout ceux qui ont été à mes côtés.

INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE : LE BOIS	5
I.1. Anatomie du bois	6
I.1.1. Aspect macroscopique	6
I.1.2. Aspect microscopique	9
I.1.3. Structure des parois cellulaires	11
I.2. Composition chimique	12
I.2.1. La cellulose	12
I.2.2. Les hémicelluloses	14
I.2.3. Les lignines	17
I.2.4. Les composés extractibles	21
I.2.5. L'isolement des composés	23
I.3. Répartition des constituants chimiques dans les parois	28
I.4. Hygroscopie du bois	30
I.4.1. Teneur en humidité	30
I.4.2. L'eau dans le bois	31
I.4.3. Mouvements de l'eau dans le bois	33
I.5. Autres propriétés du bois	35
I.5.1. Propriétés thermiques	35
I.5.2. Propriétés électriques	35
I.5.3. Propriétés mécaniques	36
DEUXIEME PARTIE : LE TRAITEMENT THERMIQUE DU BOIS	37
II.1. Rappels bibliographiques	38
II.1.1. Les traitements du bois	38
II.1.2. La pyrolyse ménagée du bois	41
II.1.3. Données cinétiques	44
II.2. Le procédé de traitement	49
II.2.1. Matériel	49
II.2.2. Etude de l'influence de plusieurs paramètres sur la réification	53
II.3. Détermination de certains paramètres cinétiques de la dégradation du bois et de ses constituants	63
II.3.1. Etude en régime dynamique	64
II.3.2. Etude en régime isotherme	66
II.4. Evolution des paramètres thermiques du bois avec la température de traitement	80
II.4.1. La capacité thermique	80
II.4.2. La conductivité thermique	88
II.4.3. Conclusion	90
II.5. Conclusions de la deuxième partie et perspectives	91

TROISIEME PARTIE : TRANSFORMATIONS PHYSICO-CHIMIQUES	
 AU COURS DU TRAITEMENT	93
III.1. Rappels bibliographiques	94
III.1.1. Les hémicelluloses	94
III.1.2. La cellulose	95
III.1.3. Les lignines	97
III.2. Etude thermogravimétrique du bois et de ses composés - Suivi de la cinétique de dégradation en spectrométrie de masse	98
III.2.1. Matériel et méthode	98
III.2.2. Origine des dégagements gazeux du bois - Etude du hêtre et de ses constituants	101
III.2.3. Différences de comportement de plusieurs essences	111
III.2.4. La différence de comportement des essences est-elle liée aux lignines?	116
III.2.5. La différence de comportement des essences est-elle liée à l'holocellulose?	117
III.2.6. Etude de la dégradation des hémicelluloses	123
III.2.7. Conclusion	132
III.3. Analyse par spectrométrie infrarouge de l'évolution des groupes fonctionnels du bois avec la température	135
III.3.1. Matériel et méthode	136
III.3.2. Comparaison des diverses techniques utilisées	137
III.3.3. Influence du traitement thermique sur les constituants du bois de hêtre	140
III.3.4. Influence du traitement thermique sur le bois de hêtre	145
III.3.5. Comparaison du comportement de plusieurs essences	152
III.3.6. Etude en continu des spectres IR du hêtre et du pin lors d'une montée en température	158
III.3.7. Conclusion	160
III.4. Influence du traitement thermique sur la cristallinité de la cellulose du bois	164
III.4.1. Matériel et méthode	164
III.4.2. Comparaison des indices de cristallinité obtenus par diffraction des RX et ceux estimés par infrarouge	166
III.5. Etude de l'évolution de plusieurs composés du bois par dosages chimiques	173
III.5.1. Matériel et méthode	173
III.5.2. Dosage des composés extractibles au mélange alcool-benzène des bois de hêtre et de pin	179
III.5.3. Taux de lignines des bois naturels et réifiés de hêtre et de pin	179
- Lignines de Klason	180
- Lignines solubles dans l'acide	181
- Les radicaux cinamaldéhydes des lignines	184
III.5.4. Dosage des carbohydrates	185

III.5.5. Conclusion	187
III.6. Conclusions de la troisième partie et perspectives	188

QUATRIEME PARTIE : CONSEQUENCES DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR CERTAINES PROPRIETES DU BOIS

IV.1. Réduction du caractère hydrophile du bois	193
IV.1.1. Rappels bibliographiques	193
IV.1.2. Matériel et méthode	196
IV.1.3. Influence de la réification sur la reprise d'humidité des différentes essences	198
IV.1.4. Influence de la réification sur les coefficients de diffusion moyens apparents	207
IV.1.5. Influence de la réification sur la densité et sur les variations dimensionnelles du bois	211
IV.2. Evolution de la structure du matériau avec la température de traitement en microscopie électronique	215
IV.2.1. Matériel et méthode	215
IV.2.2. Etude de la structure en microscopie électronique à balayage	216
IV.2.3. Observation des membranes des ponctuations et perforations du hêtre en microscopie électronique par transmission	221
IV.3. Coloration du matériau dans la masse	225
IV.3.1. Matériel et méthode	225
IV.3.2. Influence de la température et du temps de traitement sur la couleur des échantillons de bois	227
IV.3.3. Coloration dans la masse	234
IV.4. Conclusions de la quatrième partie et perspectives	235

CONCLUSION

237

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

Annexe II.A.: Echantillonnage	A1
Annexe II.B.: Calorimétrie et thermogravimétrie différentielles	A6
Annexe II.C.: Cinétique de la dégradation du bois	A11
Annexe III.A.: La spectrométrie de masse	A15
Annexe III.B.: La spectrométrie infrarouge	A30
Annexe III.C.: La diffraction des rayons X	A51
Annexe III.D.: La chromatographie liquide appliquée aux sucres	A52
Annexe IV.A.: Hygroscopie du bois	A58

Annexe IV.B.: La microscopie électronique	A65
Annexe IV.C.: La mesure de couleur	A71
Annexe IV.D.: L'analyse factorielle discriminante	A78

INTRODUCTION

Le bois, dont le rôle a toujours été capital dans l'histoire de l'humanité, se distingue des autres matériaux industriels par son origine biologique. Dérivé d'un tissu cellulaire, il est anisotrope, hétérogène, hygroscopique, instable dimensionnellement et dégradable. Ceci explique qu'il soit concurrencé par des matériaux de synthèse ou métalliques qui sont exempts, en partie, de ces défauts.

En revanche, le bois présente des qualités qu'aucun autre matériau n'est capable d'égaler tant sur le plan esthétique qu'au niveau de ses propriétés mécaniques, acoustiques et isolantes.

Il s'agit, de plus, d'un matériau renouvelable, bio-dégradable et peu "énergivore" pour sa mise en oeuvre. En raison de ces caractéristiques, le bois retrouve un regain d'intérêt avec le souci croissant de préservation de l'environnement (préoccupation qui tend à éliminer les produits toxiques d'imprégnation et les matériaux en PVC qui ont montré leurs limites).

Ainsi, si la qualité du matériau bois était améliorée, d'autres utilisations seraient ouvertes à la "filière bois".

Un des enjeux actuels de la recherche sur le bois est la mise au point de traitements peu onéreux pour sa préservation et sa stabilisation et plus performants que les techniques classiques.

Les recherches sur la torréfaction du bois à des fins énergétiques et métallurgiques [BOURGEOIS 86], ont permis de développer un procédé appelé "rétification" destiné au bois matériau à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (Brevets N° 85-18765 et N° 86-14138). La "rétification" du bois, ou pyrolyse basse température, consiste à soumettre le bois à un traitement thermique contrôlé dont la température est comprise entre 230 et 270°C sous atmosphère inerte [BARTHOLIN 86, BOURGOIS, GUYONNET 88 et 89].

Ce traitement thermique s'applique au matériau tant à l'état massif que sous forme fragmentée.

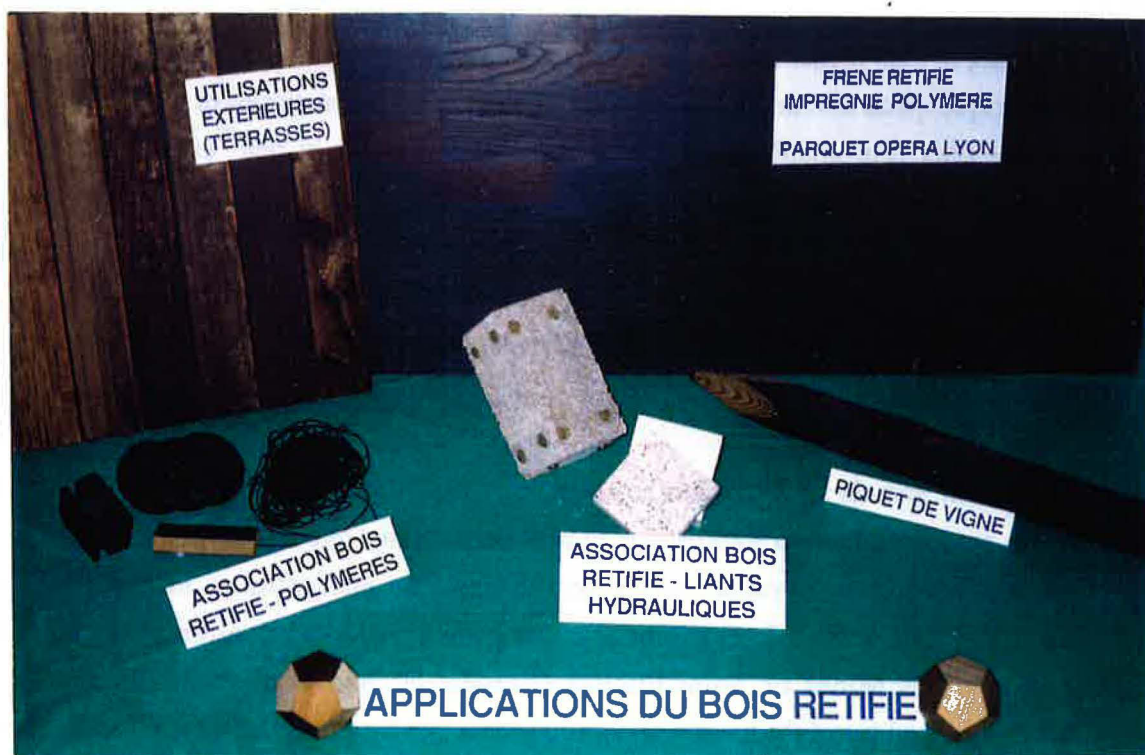
Il a pour effet de modifier sa composition chimique, ses propriétés chimiques et physico-mécaniques, sa rigidité, sa couleur, de réduire l'hygroscopie du matériau, d'améliorer sa stabilité dimensionnelle et d'augmenter sa résistance aux agents de dégradation biologique. Le matériau est alors plus apte à être utilisé dans un environnement traditionnellement hostile au bois: forte humidité, extérieur. Pour ces raisons, le bois rétifé sous forme massive a déjà trouvé des applications industrielles: piquets de vigne, constructions extérieures...

L'augmentation de la rigidité du matériau et son insensibilité à l'humidité peuvent permettre son utilisation dans d'autres domaines comme celui des instruments de musique, la navigation...

Les applications possibles sont nombreuses et pourraient permettre la valorisation d'essences nationales à faible valeur en concurrence des bois exotiques. Quelques unes d'entre elles sont présentées sur la photographie ci-dessous.

Aussi, les propriétés du bois rétifé permettent d'améliorer les associations avec d'autres matériaux:

- association bois rétifé - polymères (charge, imprégnation, extrusion de profilés bois-PE ou EVA...)
- association bois rétifé - liants hydrauliques (plâtre, ciment...)
- association bois rétifé - matériaux neutres (verre, métal...).



Applications du bois rétifé

L'optimisation du procédé qui est dans sa phase pré-industrielle vise à produire un matériau contrôlé, reproductible, ayant des propriétés d'hygroscopie minimale sans trop affaiblir les propriétés mécaniques.

Le procédé est conditionné par l'essence d'origine. Les différents paramètres de traitement définissent le produit final: température de traitement, temps de séjour, vitesse de chauffage, nature de la phase gazeuse et sa pression, taille des échantillons... Ils sont liés à l'anatomie, la microstructure, la composition chimique du bois, et peuvent être optimisés par l'étude approfondie des mécanismes réactionnels en relation avec les conditions opératoires du procédé. Ceci est l'objet de ce mémoire.

Le bois étant un composite complexe, il est difficile de pouvoir analyser l'évolution de tous ses composés au cours du traitement thermique. Aussi, nous avons étudié quatre essences locales sous forme de sciures ou de bois massifs: deux feuillus, le hêtre (*Fagus sylvatica*) et le peuplier (*Populus x Euramericana* C.V. "I214"), et deux résineux, le pin (*Pinus sylvestris*) et le douglas (*Pseudotsuga menziesii*). La comparaison des différents comportements de ces essences en fonction de leur nature nous permettra de mettre en évidence quelques mécanismes de dégradation et d'en imputer l'origine à certains composés du bois.

Après une première partie qui décrit la nature du matériau bois sur lequel nous avons travaillé, nous nous sommes intéressés au procédé de traitement thermique lui-même. La deuxième partie étudie l'influence de plusieurs facteurs susceptibles de modifier le déroulement de la pyrolyse (facteurs liés au procédé et liés au matériau). Le contrôle du procédé passant par une modélisation de la pyrolyse, nous avons étudié les cinétiques de dégradation thermique du bois.

La troisième partie s'intéresse aux transformations physico-chimiques du bois au cours du traitement, afin de connaître plus finement les mécanismes de réticulation et de prévoir le comportement de telle ou telle essence avec la température et le temps de séjour.

Dans une quatrième partie, nous avons recherché à caractériser le matériau obtenu après traitement thermique au niveau de son hygroscopie, de sa structure ou de sa nouvelle coloration.

PREMIERE PARTIE

LE BOIS

Cette première partie doit apporter au non spécialiste du matériau bois les connaissances qui lui permettront de suivre le propos de ce mémoire.

Le bois est une matière organisée et complexe qui est produite par un organisme vivant: l'arbre. Il existe une grande bio-diversité dans les différentes espèces d'arbre, mais la principale distinction se fait entre gymnospermes (résineux, conifères à bois tendre) et angiospermes (feuillus à bois dur).

Pour satisfaire à une bonne compréhension et interprétation des modifications subies par le matériau au cours du traitement thermique de réticulation, il est indispensable de donner quelques notions concernant l'anatomie du bois naturel. Puis, après avoir caractérisé ses constituants chimiques, nous avons relié le rôle de chacun à la structure des parois cellulaires.

Nous ferons un bref rappel sur l'hygroscopie du bois. En effet, cette propriété est très importante pour appréhender la phase de séchage dans le traitement thermique abordé dans la deuxième partie de ce rapport. De plus, nous verrons dans la quatrième partie que l'hygroscopie du matériau, dont de nombreuses propriétés physico-chimiques dépendent, est modifiée par le traitement thermique.

Nous ferons également quelques rappels sur les propriétés mécaniques, thermiques et électriques du bois naturel qui conditionnent, avec l'hygroscopie, son utilisation.

I.1. ANATOMIE DU BOIS

C'est le fonctionnement de l'assise génératrice libéro-ligneuse (A.G.L.L.) ou cambiale qui permet la croissance en diamètre de l'arbre. Les cellules de cette assise donneront naissance:

- par division centrifuge, aux cellules du liber,
- par division centripète, aux cellules du xylème ou bois [KELLER 83].

Le bois proprement dit ou xylème est le principal matériau constitutif du tronc, des branches et des racines de l'arbre. Il est anisotrope et hétérogène.

L'étude anatomique du bois doit être faite à différentes échelles: macroscopique, microscopique (cellule) et ultra microscopique au niveau des parois cellulaires.

I.1.1. Aspect macroscopique

L'apparence macroscopique du bois diffère en fonction du plan selon lequel le bois est coupé et examiné ; ce plan est toujours défini par rapport à l'axe de l'arbre (Fig.I.1.1.). En effet, le bois est orthotrope et peut être défini par trois directions, L: longitudinale, R: radiale et T: tangentielle ainsi que par trois plans ligneux qui désignent l'arrangement relatif des cellules, LR (longitudinal-radial), LT (longitudinal-tangential) et RT (radial-tangential).

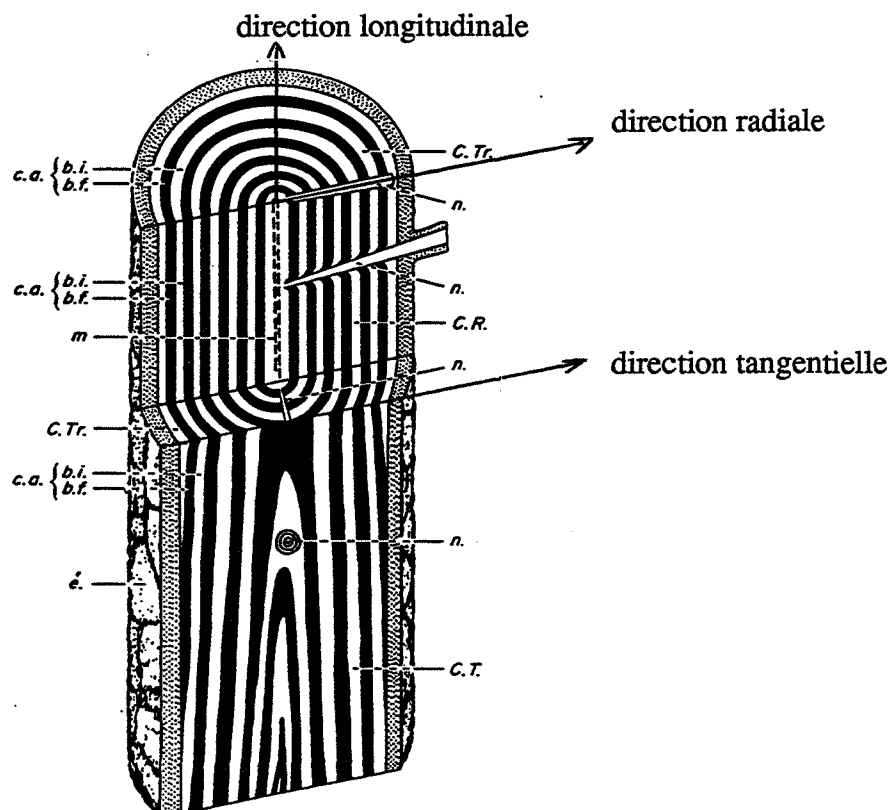


Fig. I.1.1. : Illustration des plans de coupe

C.Tr	: coupe transversale plan RT	b.i.	: bois initial
C.R	: coupe radiale plan LR	b.f.	: bois final
C.T.	: coupe tangentielle plan LT	c.a.	: cerne annuel
		é	: écorce
		m	: moelle
		n	: noeud

La coupe transversale d'un tronc d'arbre permet de distinguer de l'extérieur vers l'intérieur (Fig.I.1.2.): l'écorce, le liber, l'assise génératrice libéro-ligneuse ou cambium, et le bois ou xylème qui constitue la plus grande partie de l'arbre et auquel nous allons nous intéresser.

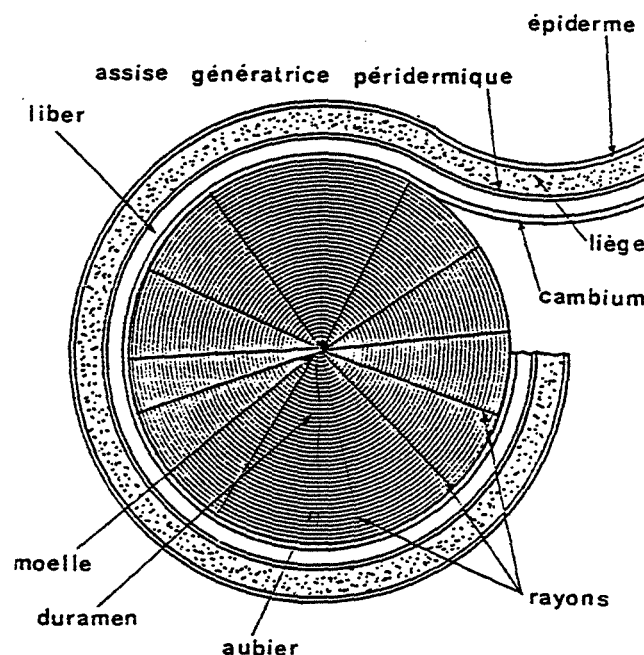


Fig. I.1.2. : Section transversale du tronc d'un arbre

Dans les régions tempérées, le bois se caractérise par la présence plus ou moins évidente de "cernes annuels" qui correspondent à la croissance de l'arbre. En effet, la production de cellules commence au printemps (bois de printemps ou initial) avec des cellules de gros diamètre à parois minces et s'achève au début de l'automne (bois d'été ou final) avec des cellules de faible diamètre à parois épaisses (Fig. I.1.1.) [KELLER 83].

Les couches les plus jeunes, c'est à dire les plus proches du cambium, forment l'aubier: c'est la partie vivante de l'arbre, où se fait la circulation de l'eau et de la sève et qui est de ce fait sujette aux attaques biologiques.

Les plus âgées situées dans la région interne constituent le duramen ou bois de coeur qui se forme à partir de l'aubier: la mort des cellules, l'obstruction des cellules conductrices par des

thylles et l'accumulation de substances polyphénoliques polymérisées (duraminisation) qui lui confèrent une grande résistance aux agents de la pourriture. Le duramen présente, en général, des propriétés de résistance mécanique et de durabilité remarquables. Il se reconnaît par sa coloration plus marquée.

Il existe évidemment une zone de bois intermédiaire entre le duramen et l'aubier. Les essences où la distinction coeur-aubier est très nette sont dites à bois parfait distinct (pin, douglas, chêne), celles où la différence est imperceptible à bois parfait non distinct (hêtre, peuplier). Dans ce dernier cas, aubier et bois de coeur présentent pratiquement les mêmes qualités au point de vue de leur utilisation.

L'hétérogénéité dans un arbre due aux rythmes de croissance ne se situe pas simplement dans le sens radial à partir de l'assise génératrice du cambium (cernes de croissance) mais aussi dans le sens axial à partir du bourgeon apical qui donne des hauteurs de pousses variables chaque année (Fig. I.1.3.). En conséquence, dans un même arbre, ne pourraient être considérés comme identiques ou comparables, que des échantillons situés dans un proche voisinage sur la même génératrice et contenant les mêmes accroissements annuels [JANIN 83].

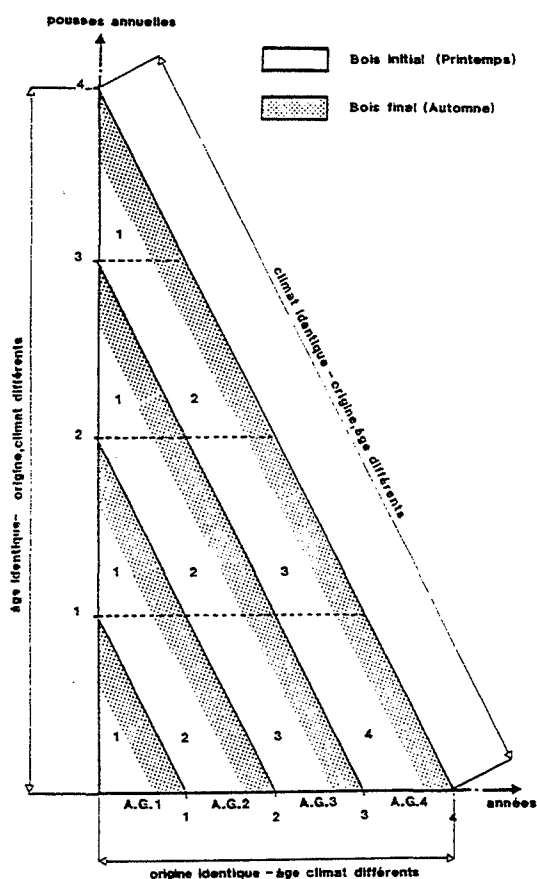


Fig. I.1.3. : Hétérogénéité du bois suivant les assises génératrices (A.G.) [JANIN 83]

Une autre notion de variabilité dans l'arbre est celle de bois juvénile et de bois adulte. Le bois juvénile se trouve tout au long de la tige dans les 8 ou 10 premières années comptées de la moelle vers l'écorce [JANIN 83].

Les arbres réagissent aux contraintes extérieures (vent...) s'exerçant sur les tiges, produisent un bois de réaction, autre raison de variabilité importante. A hauteur fixée, la largeur la plus importante d'un même cerne est localisée dans la partie tendue des tiges pour les feuillus: bois de tension et dans la partie comprimée des résineux: bois de compression [NEPVEU 91].

Signalons enfin quelques caractéristiques telles que la largeur de cerne, les noeuds, la densité, la longueur des fibres... qui sont des facteurs supplémentaires d'hétérogénéité dans le matériau [NEPVEU 91].

Il est ainsi très difficile d'avoir un matériau et donc des échantillons bien reproductibles.

I.1.2. Aspect microscopique

Les deux grands groupes d'arbres (résineux et feuillus) se distinguent très nettement à l'échelle microscopique.

Le bois de résineux a une anatomie relativement simple (Fig. I.1.4.). Il est composé à 95 % de trachéïdes, cellules allongées aux extrémités fermées qui communiquent entre elles et avec les cellules parenchymateuses (tissu de réserve et de remplissage) voisines par des ponctuations aréolées. Ces dernières jouent un rôle important dans l'écoulement des fluides. Les trachéïdes ont des parois épaisses chez les bois finaux (lumen ou cavité interne de diamètre de 7 μm) et de très grands lumens chez les bois initiaux (diamètre de 32 μm) [FENGEL et STOLL 73]. Quelques "trachéïdes de rayon" et cellules parenchymateuses sont orientées en rayon. Des canaux résinifères sont également visibles.

Les bois de feuillus (Fig. I.1.5.) sont constitués de vaisseaux, de fibres ligneuses et de cellules parenchymateuses. Les vaisseaux sont élaborés à partir d'une file de cellules dont les cloisons sont percées d'une ou plusieurs perforations. Les fibres, cellules allongées aux extrémités effilées et aux parois épaisses communiquent également par des ponctuations. Ces fibres ont une fonction de soutien. Des cellules parenchymateuses stockent l'amidon (nutriment de réserve). Pour les feuillus, on distingue les bois à pores diffus (ex. : hêtre, peuplier) pour lesquels les vaisseaux sont uniformément répartis dans la couche de croissance annuelle quoiqu'on puisse observer une certaine diminution du diamètre de ceux-ci entre les bois initial et final, et ceux à zones poreuses initiales (ex. : chêne, frêne) qui ont de gros vaisseaux dans le bois initial et petits dans le bois final.

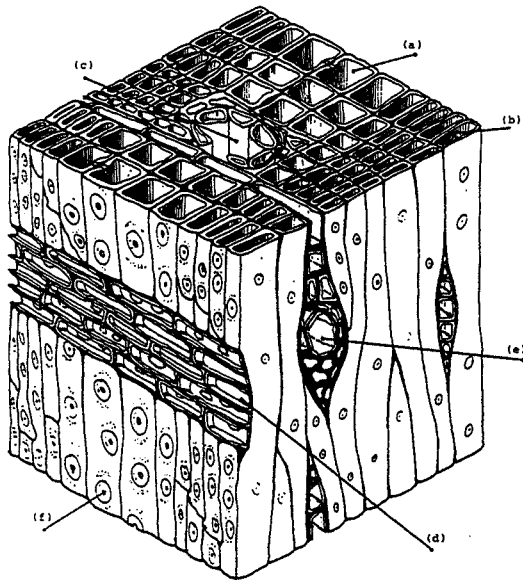


Fig. I.1.4. : Anatomie des résineux

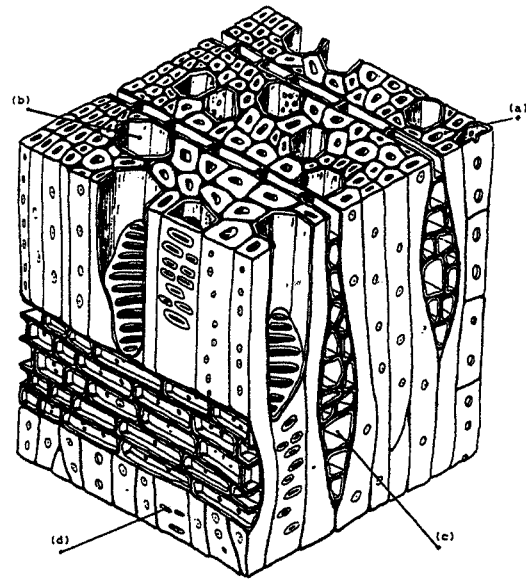


Fig. I.1.5. : Anatomie des feuillus

- a - Trachéide (bois initial)
- b - Trachéide (bois final)
- c - Canal résinifère
- d - Rayon ligneux
- e - Rayon ligneux avec canal résinifère
- f - Ponctuation

- a - Fibre
- b - Vaisseau
- c - Rayon
- d - Ponctuation

Le nombre et le diamètre des vaisseaux, l'épaisseur des parois des fibres et des trachéides déterminent la densité du bois [FENGEL et GROSSER 76] (Tableau I.1.1.).

Essence	Densité apparente	%				Trachéide		Vaisseau	
		Trachéide	Vaisseau	Paren- chyme	Rayon	L(mm)	D(μm)	L(mm)	D(μm)
Pin	0,49	93,1		1,4-5,8	5,5	3,1	10-50		
Hêtre	0,68	37,4	31	4,6	27	0,6-1,3	15-25	300-700	5-100
Peuplier	0,4	61,8	26,9		11,3	0,7-1,6	20-40	500	20-150

Tableau I.1.1.: Densité apparente, pourcentages des éléments constitutifs du bois et dimensions de cellules pour quelques espèces (L: longueur, D: diamètre)

I.1.3. Structure des parois cellulaires

Les parois cellulaires se divisent en paroi primaire (P) et parois secondaires (S) relativement à leur période de formation. Les parois primaires de deux cellules voisines sont séparées par une substance intercellulaire : la lamelle moyenne (FigI.1.6.).

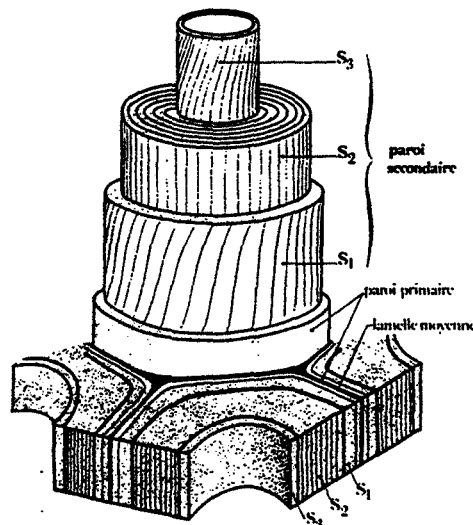


Fig. I.1.6. : Vue perspective d'une paroi disséquée montrant les différents niveaux.

Pour certaines espèces, une couche W ou verrue (verrue = wart en anglais) est observée sur la paroi S3. Elle forme un revêtement interne constitué de restes cytoplasmiques de la cellule vivante. Elle joue un rôle important sur la diffusion des liquides. Si les cellules sont très différenciées, cette couche n'apparaît pas.

I.2. COMPOSITION CHIMIQUE

La constitution chimique du bois est complexe et présente aussi une grande hétérogénéité. L'isolement des constituants est rendu difficile par leur étroite association dans les parois cellulaires.

Le bois est essentiellement composé de 3 types de polymères (cellulose, hémicelluloses et lignines) et présente dans le lumen des composés extractibles aux solvants neutres (Tableau I.2.1.).

	Résineux	Feuillus
Cellulose %	42 ± 2	45 ± 2
Hémicelluloses %	27 ± 2	30 ± 5
Lignines %	28 ± 3	20 ± 4
Extractibles %	3 ± 2	5 ± 3

Tableau I.2.1. : Répartition moyenne des composés chimiques dans les bois feuillus et résineux (% en poids).

Le bois des résineux est plus riche en lignines que celui des feuillus alors qu'il possède moins de carbohydrates et de composés extractibles que les bois durs.

I.2.1. La cellulose

I.2.1.a. Etude structurale

La cellulose est un polymère glucidique de degré de polymérisation de 15000 environ et de faible polymolécularité. Dans son état naturel, elle est fibrillaire et partiellement cristalline.

La cellulose est constituée à 98 % d'unités de β -O glucopyrannose reliées entre elles par des liaisons glucosidiques en 1 \rightarrow 4. Le motif de base est alors constitué par deux unités β -O glucopyrannose par déshydratation: anhydroglucopyrannose (Fig. I.2.1.). Des sucres du type galactose ou xylose représentent le faible pourcentage restant [BARNOUD 80].

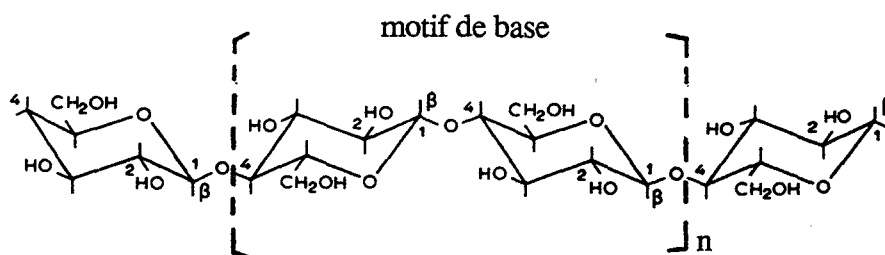


Fig.I.2.1. : Motifs de la chaîne cellulosique

La liaison glycosidique C1-O-C4 n'est pas plane et des liaisons hydrogènes intramoléculaires sont ainsi favorisées. Ceci confère à la cellulose une linéarité et une rigidité exceptionnelle.

Les groupements hydroxyles présents sur la chaîne permettent la formation de liaisons hydrogènes intermoléculaires d'où une organisation des chaînes en domaine cristallin avec quelques zones amorphes. En effet, les chaînes se regroupent pour former la fibrille élémentaire dont le diamètre est de 3,5 nm (16 chaînes moléculaires de cellulose). 16 fibrilles élémentaires forment une microfibrille de 12 nm, et l'association de 4 de ces microfibrilles constituent la microfibrille de 25 nm [FENGEL 70] visible en microscopie électronique. Pour certains auteurs [PRESTON 71, BOURRET 72], la microfibrille de 25 nm est l'unité de base, la conception de la fibrille élémentaire étant erronée. Le caractère très structuré des fibrilles explique la grande résistance aux attaques chimiques et la grande stabilité thermique de la cellulose [BARNOUD 80].

Il existe plusieurs états cristallins mis en évidence par la diffraction des rayons X selon l'orientation et l'empilement des chaînes de cellulose. La cellulose native (cellulose I) est formée de chaînes dites parallèles; la cellulose II, plus stable, de chaînes dites anti-parallèles. La cellulose du bois est intermédiaire.

1.2.1.b. La cellulose du bois

Le rôle des fibrilles, dispersées dans une matrice amorphe d'hémicelluloses de nature plastique, est de transformer cette dernière en un système élastique présentant une résistance élevée à la traction notamment si les fibrilles sont de faible diamètre: 2 nm dans les parois primaires [FREY-WYSSLING 69, CHANZY (79)]. En raison de leur faible cohésion latérale, des liaisons avec les autres polysaccharides sont favorisées.

I.2.2. Les hémicelluloses

L'importance accordée aux hémicelluloses dans cette présentation du matériau bois est justifiée par le rôle important qu'elles jouent lors des transformations chimiques du bois au cours du traitement thermique.

I.2.1.a. Etude structurale

Sont englobés sous le nom d'hémicelluloses, tous les polysaccharides autres que la cellulose et les substances pectiques présents dans la paroi cellulaire (Tableau I.2.2.). Les homopolysaccharides sont faiblement représentés par rapport aux hétéropolysaccharides.

Groupe	Hémicelluloses	Type des liaisons dans la chaîne principale
Xylanes	Arabinoxylanes 4-O-méthyl-glucuronoxylanes Arabino-4-O-méthylglucuronoxylanes Galactoarabinoxylanes Hétéro xylanes complexes	β (1 \rightarrow 4)
Mannanes	Galactomannanes Glucomannanes Galactoglucomannanes	β (1 \rightarrow 4)
Galactanes	Galactanes acides	β (1 \rightarrow 4) β (1 \rightarrow 4) et β (1 \rightarrow 6)
Arabino-galactanes	Glucuronoarabinogalactanes	β (1 \rightarrow 3) et β (1 \rightarrow 6)
Glucanes		β (1 \rightarrow 3) et β (1 \rightarrow 4)

Tableau I.2.2. : Les différents groupes d'hémicelluloses [JOSELEAU 80]

I.2.2.b. Les hémicelluloses du bois [JOSELEAU 80]

Tous les grands groupes d'hémicelluloses sont présents dans le bois mais leurs proportions relatives varient entre résineux et feuillus, selon l'essence, le type cellulaire... Ces variations existent au niveau de la paroi cellulaire: la lamelle moyenne, les parois primaire et secondaires.

Certains polysaccharides sont caractéristiques du bois de printemps et d'été (dans le cas du pin: le bois d'été possède moins d'arabinoglucuronoxylanes et plus de glucomannanes que le bois de printemps). La composition osidique peut aussi être modifiée au cours de la croissance par des facteurs externes.

De grandes différences interviennent au niveau de la classe (Tableau I.2.3.). Ainsi les hémicelluloses de la famille des mannanes typiques de bois de gymnospermes (15 à 20 % sous forme de glucomannanes et de galactomannanes) sont très peu représentées chez les feuillus (5 % environ sous forme de glucomannanes). Les glucomannanes des conifères présentent 1 unité glucose pour 3 unités mannoses alors que pour les feuillus, il y a 1 unité glucose pour 2 unités mannoses. Pour tous ces composés, l'enchaînement se fait par des liaisons de type β (1 \rightarrow 4). Les différences structurales les plus marquantes se situent dans la substitution occasionnelle des glucomannanes de résineux sur les C6 du glucose et du mannose par des galactoses et aussi dans la substitution de ces unités par des groupements acétyles en C2 ou C3.

Les feuillus sont riches en polysaccharides de la famille des xylanes (37 %) alors que les résineux en comportent peu (environ 8 %). Les xylopyranoses sont liés par des liaisons de type β (1 \rightarrow 4). La variabilité se situe au niveau du degré et de la nature des substitutions qui apparaissent sur les C2 et C3 des xyloses. Les xylanes peuvent être substitués par:

- des L-arabinofuranose, rarement des L-arabinopyranose en α (1 \rightarrow 3).
- l'acide D-glucuronique et son éther méthylique en position 4 qui sont liés par des liaisons α (1 \rightarrow 2) directement à la chaîne principale
- des groupements O-acétyles, comme pour les glucomannanes, disséminés le long de la chaîne sur le C2 ou C3 du xylose (jusqu'à 7 groupements esters pour 10 xyloses).

Les xylanes des feuillus contiennent en moyenne 13 % d'acide 4-O-méthyl-D-glucuronique substitué sur la position 2 des motifs xylose de la chaîne principale, mais ne possèdent pas d'arabinose. Par contre les xylanes des résineux sont substitués par le L-arabinose (5 à 10 %) sur le C3 et par des restes d'acide 4-O-méthyl-D-glucuronique (12 à 20 %) sur le C2. De nombreuses autres variantes ont été montrées au niveau du xylane.

Type d'hémicelluloses	Type de bois	Taux (% de bois)	Composition			DPn
			Unités	Rapport molaire	Liaison	
Galactoglucomannane	Bois tendre	5-8	β -D-Mannop. β -D-Glucop. α -D-Galactop. Acétyl	3 1 1 1	1-4 1-4 1-6	100
(Galacto)glucomannane	Bois tendre	10-15	β -D-Mannop. β -D-Glucop. α -D-Galactop. Acétyl	4 1 0,1 1	1-4 1-4 1-6	100
Arabinoglucuronoxylane	Bois tendre	7-10	β -D-Xylop. 4-O-Me- α -D-acide glucuronop. α -L-Arabinof.	10 2 1,3	1-4 1-2 1-3	100
Arabinogalactane	Mélèze	5-35	β -D-Galactop. α -L-Arabinof. β -D-Arabinop. β -D-acide glucuronop.	6 2/3 1/3 Trace	1-3 1-6 1-6 1-3 1-6	200
Glucuronoxylane	Bois dur	15-30	β -D-Xylop. 4-O-Me- α -D-acide glucuronop. Acétyl	10 1 7	1-4 1-2	200
Glucomannane	Bois dur	2-5	β -D-Mannop. β -D-Glucop.	1-2 1	1-4 1-4	200

Tableau I.2.3. : Les principales hémicelluloses présentes dans les bois durs et tendres (DPn: degré de polymérisation, p.:pyranose, f.: furanose,)

[SJÖSTRÖM 81]

Les parois primaires présentent une grande similitude dans leur composition en polysaccharides. Par contre, les parois secondaires sont très différentes d'un type cellulaire à l'autre (Tableau I.2.4).

Types de Polysaccharide		Caractéristiques
Paroi Primaire	Cellulose Hémicellulose Pectines	β -1,4-glucane (faible degré de polymérisation) Xyloglucane ; arabinoxylane Polygalacturonane Rhamnogalacturonane Galactane Arabinane Arabinogalactane
Paroi secondaire	Cellulose Hémicellulose	β -1,4-glucane (haut degré de polymérisation) Xylane (types variés) Glucomannanes Galactoglucomannanes

Tableau I.2.4. : Principaux types de polysaccharides présents dans la paroi cellulaire végétale
[JOSELEAU 80]

I.2.3. Les lignines

La nature et le pourcentage des lignines du bois est important pour sa stabilité thermique. Nous présentons les principales caractéristiques des lignines bien que leur structure ne soit pas entièrement élucidée.

I.2.3.a. Etude structurale

Les lignines sont des polymères non répétitifs formant un réseau tri-dimensionnel infini [GORING 71], amorphes, thermoplastiques obtenus par polymérisation oxydative de trois alcools phénylpropénoïques : les alcools coumarylique, coniférylique et sinapylique (Fig. I.2.4.). Les unités caractéristiques des lignines sont représentées sur la figure I.2.3. :

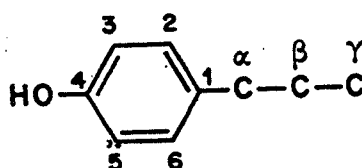


Fig. I.2.3. : Structure et notation usuelle des unités phénylpropanes constitutives des lignines
Les carbones aliphatiques (α , β et γ) et aromatiques (C1 à C6) sont notés de manière usuelle mais non conforme aux règles internationales de la nomenclature [SARKANEN et LUDWIG 71]. Une double liaison est souvent présente entre les carbones α et β .

Le cycle aromatique peut être substitué par les radicaux du tableau I.2.5. formant les cycles hydroxy-benzoyle (H), guaïacyle (G) et syringyle (S):

Nom du cycle	Hydroxy-benzoyle (H)	Guaïacyle (G)	Syringyle (S)
Substitution du cycle	4 hydroxy-	3 méthoxy- 4-hydroxy-	3,5 diméthoxy- 4 hydroxy-
OH (γ)	alcool coumarylique	alcool coniférylique	alcool sinapylique

Tableau I.2.5. : Radicaux substituant le cycle aromatique des lignines

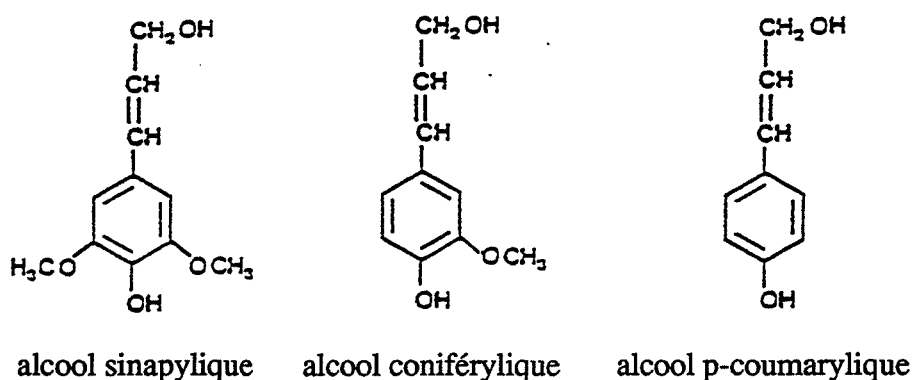


Fig. I.2.4. : Motifs élémentaires des lignines [SARKANEN et LUDWIG 71]

Les principales liaisons intermonomériques et leur fréquence sont décrites dans le tableau I.2.6..

Les structures alkyl-aryl éther β -O-4 sont les plus abondantes dans les lignines. Dans les structures non condensées (pas de liaison C-C entre deux unités voisines), ces liaisons jouent un rôle important au cours des réactions de dégradation des lignines [OBST 83].

Les unités syringyles ont tendance à s'associer en longues chaînes linéaires, maintenues par des liaisons β -O-4 [LANGE et al. 83]. L'augmentation de précurseurs syringyles entraîne une augmentation de la masse moléculaire [FAUX et al. 81].

Après FREUDENBERG (69), NIMZ (74) a établi la formule de la lignine du hêtre comportant 25 monomères, ADLER (77) et GLASSER (81) celle de résineux. La grande hétérogénéité des lignines due aux fréquences des monomères, des liaisons intermonomères et des liaisons avec les autres molécules du bois rend difficile l'élucidation de ces structures [MONTIES 80].

Auteurs	Gymnospermes				Angiospermes	
	Adler (77) (<i>Picea excelsa</i>)	Erikson (73) (<i>Picea abies</i>)	Sakakibara (80)	Glasser et Glasser (81)	Larsson et Miksche, (71) (<i>Betula verrucosa</i>)	Nimz (74) (<i>Fagus sylvatica</i>)
Liaisons						
Unités non condensées						
β -O-4	48	49-51	44		62	37
α -O-4 non cyclique (a)	6 à 8	6-8	10		6	28
α -O- γ			20	10		
γ -O-4			2			
Unités condensées						
β -5 (b)	9 à 12	9-12	14	16	5	6
β -1	7	2	10	9	2	15
5-5	2 à 10	9,5-11	6	9	4,5	2,3
4-O-5		3,4-4		3	6,5	1,5
β - β	3,5 à 4	2	14	2		7,5

Tableau I.2.6. : Pourcentages des principales liaisons intermonomériques (pour 100 unités phénylpropanes).

a : sans liaison β - 5 sur le carbone β voisin

b : essentiellement situées dans les structures dites phénylcoumaranes, c'est-à-dire avec des liaisons α -O-4 et β -5 voisines

I.2.3.b. Les lignines du bois

Outre les différences entre résineux et feuillus (Tableau I.2.7.), d'autres apparaissent au niveau des tissus, des cellules et des parois.

	% Hydroxy-benzoyle	% Guaiacyle	% Syringyle
Gymnospermes (<i>Picea sp</i>)	6 à 7	90 à 89	4
Angiospermes (<i>Fagus sp</i>)	5 à 7	45 à 47	50 à 46

Tableau I.2.7.: Pourcentages des diverses unités dans les deux grandes classes de bois [FAIX 76]

La microdensitométrie dans le domaine de l'U.V. a permis de confirmer que la paroi secondaire des vaisseaux, la lamelle moyenne et les coins des cellules des angiospermes sont principalement constitués de lignines de type guaiacyl-propane alors que les lignines des fibres est plutôt de type syringyl-propane [GORING 71]. Les parois secondaires des gymnospermes se caractérisent par une teneur en phénols labiles deux à trois fois plus importante que dans les lamelles moyennes [YANG 78], par contre les lignines des parois secondaires comportent trois fois moins de fonctions carbonyles que celles des lamelles moyennes [WHITING 82].

Il est possible de constater que les parois secondaires sont délignifiées plus rapidement que les parois primaires et surtout les coins des cellules [GORING 71]. C'est sur ces observations et sur la dispersion des masses moléculaires des lignines et des complexes ligno-carbohydrate que GORING (71) fonde sa théorie d'une structure multi-réseau des lignines.

Complexe ligno-carbohydrate

Les fonctions alcool-p-hydroxybenzyliques des lignines sont les sites privilégiés pour créer des liaisons avec les polyosides du bois formant le complexe ligno-carbohydrate (LCC). Les liaisons esters entre les alcools p-hydroxybenzyliques et les fonctions carboxyles des acides uroniques des hémicelluloses sont importantes. Un acide glucuronique des glucuronoxylanes des LCC du hêtre sur trois serait impliqué dans une liaison ester avec les lignines [TAKAHASHI 88a]. Ce même auteur (1988b) montre que le xylose (principal sucre du LCC) des bois durs est lié par une liaison benzyl-éther en O2 ou O3 sur la position α des unités phénylpropanes des lignines.

Les lignines incluses dans le LCC des bois durs consiste en un petit nombre de molécules à haut poids moléculaire liées à des longues chaînes de sucre par des liaisons du type benzyl-éther alors que le LCC du pin contient des fragments de lignines plus petit et en plus grand nombre [TAKAHASHI 88b]. WATANABE (89) indique que dans le LCC du pin, les acétylglucommannanes et les β (1 \rightarrow 4) galactanes sont liés préférentiellement aux lignines par leur groupe hydroxyle primaire alors que l'arabinoglucuronoxylane est lié en position C2 ou C3 du xylane avec les lignines (position α).

I.2.4. Les composés extractibles

I.2.4.a. Composition

Les produits extractibles aux solvants neutres sont localisés dans les lumens des cellules, les rayons parenchymateux ou les canaux résinifères. Le taux d'extractibles est très variable d'une essence à l'autre. En effet, le hêtre (*Fagus sylvatica*) possède 1,2 % de la masse sèche en composés extractibles, le pin (*Pinus sylvestris*) 3,5 % et le mélèze (*Larix decidua*) 10 % [SJÖSTROM 81].

Ils influencent la densité du bois, sa porosité et peuvent modifier son comportement physico-chimique [HILLIS 75]. Ils se divisent en trois grands groupes :

- les composés aliphatiques,
- les terpènes,
- les composés phénoliques.

* Les composés aliphatiques (Tableau I.2.8.)

Les acides gras insaturés linoléique, linolénique et oléique sont les principaux de cette classe.

Le taux des alcools et alcanes est relativement faible, l'arachinol (C20), le béhénol (C22) et le lignocérol (C24) sont les plus représentés. Ceux-ci sont très lipophiles et stables.

Groupe	Structure	Remarques
n-Alcanes	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$	$n = 8-30$
Alcools gras	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$	$n = 16-22$
Acides gras	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$	$n = 10-24$
Graisses (glycérol esters)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OR} \\ \\ \text{CH}-\text{OR} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OR}'' \end{array}$	R,R',R'' peuvent être des dérivés d'acides gras ou des hydrogènes
Cires (esters d'autres alcools)	$\text{RO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ RO-stérol $\text{RO-hydroxy terpènes}$	R est un dérivé d'acide gras
Subérine	$(-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-)_m$ $(-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-)_m$	$n = 18-28$

Tableau I.2.8. : Les extractibles aliphatiques [SJÖSTROM 81]

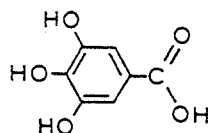
** Les terpènes et terpénoïdes*

Les terpènes résultent de la condensation de deux ou plusieurs isoprènes. Les terpénoïdes sont des terpènes du type polyisoprène possédant des fonctions hydroxyle, carbonyle, carboxyle et ester.

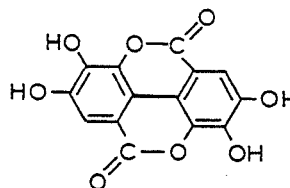
** Les composés phénoliques*

Les tanins sont des polyphénols de poids moléculaires compris entre 500 et 3000. Ils se divisent en deux classes : les pyrogalliques (ou tanins hydrolysables) et les catéchiques (ou tanins condensés non hydrolysables) [METCHE 80].

- Les tanins pyrogalliques se trouvent uniquement chez les feuillus. Ils donnent après hydrolyse à chaud à l'aide de solutions acides, des fractions glucidique et polyphénolique (acides gallique ou ellagique) représentées sur la figure I.2.4..



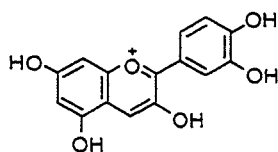
Acide gallique



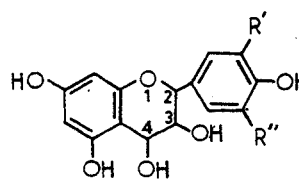
Acide ellagique

Fig. I.2.4. : Acides phénoliques caractéristiques des tanins pyrogalliques

- Les tanins catéchiques sont présents chez toutes les essences. Leurs formules sont moins connues car plus complexes. FREUDENBERG a montré que ces tanins sont des polymères des flavanol 3 (catéchine) et de flavanediol 3,4 (leucoanthocyanidine).



Catéchine



Leucoanthocyanidine

Fig. I.2.5. : Composés caractéristiques des tanins catéchiques

I.2.5. L'isolement des composés

La séparation des différents composés est rendue difficile par leur étroite association dans les parois cellulaires. Ils sont dans la plupart des cas dégradés ou modifiés.

I.2.5.a. L'isolement des lignines

Les lignines sont réactives de par leurs fonctions chimiques mais généralement insolubles dans les solvants classiques car elles forment un réseau infini [GORING 71].

Leur extraction est donc difficile et les lignines isolées appelées lignines d'extraction sont souvent différentes des lignines *in situ* (protolignines) [MONTIES 80].

Les solvants neutres ne permettent l'extraction que d'une fraction minime des lignines du bois. La partie restante doit être séparée des composés glucidiques par des procédés plus énergiques. Ces traitements consistent :

- soit à hydrolyser la cellulose et les hémicelluloses laissant ainsi les lignines
- soit à dissoudre les lignines dans un solvant approprié et à les précipiter ensuite.

Lignines isolées par des procédés doux

Les méthodes sont peu nombreuses et consistent à :

- extraire la fraction soluble du bois au moyen de solvants neutres (éthanol, acétone...) appelée lignines natives de Brauns ;

- solubiliser à l'aide de solvants neutres (éthanol, dioxane) une fraction variable des lignines après un traitement qui peut être :

* une désintégration mécanique très poussée jusqu'à l'obtention de particules de l'ordre du micron : lignines de bois moulu ou lignines de Björkman (MWL) très proches des protolignines des bois.

* une attaque enzymatique à l'aide de champignons cellulolytiques : lignines enzymatiques.

Lignines isolées par des procédés énergiques

Les différents procédés sont résumés dans le tableau I.2.9..

Hydrolyse des sucres ⇒résidu=lignines	avec H ₂ SO ₄ 72% —> Lignines de Klason		avec HCl 40-42% —> Lignines de Willstätter
Solubilisation des lignines ⇒ récupération des lignines par précipitation	Solvants	Dioxane	Phénol
	organiques	Acide organique	Diméthylsulfoxyde
	Solvants inorganiques	Dérivés alcalins	Bisulfite de calcium

Tableau I.2.9. : Procédés énergiques pour isoler les lignines

Les lignines de KLASON ne sont pas tout à fait identiques aux protolignines des bois. Certains groupements acétyles et méthoxyles présents dans les protolignines sont éliminés et restent des résidus hydrocarbonés. Ces deux effets s'équilibrent [DOREE 49, MAEKAWA 89], et ainsi la teneur en lignines de Klason correspond à la teneur en protolignines. Elle est de ce fait très utilisée (norme ASTM D1106-56). Dans l'hydrolysate acide, se retrouvent les monomères de sucre constituant les hémicelluloses et la cellulose qui peuvent être dosés.

Quel que soit le mode d'isolement des lignines d'extraction solubles dans les solvants, elles ont des propriétés physico-chimiques voisines. Ce n'est pas le cas pour les lignines d'extraction insolubles dans l'acide comme les lignines de KLASON.

Les lignines dioxane sont souvent considérées après comparaison avec les lignines de bois moulus (MWL) comme représentatives des protolignines [MONTIES 80].

1.2.5.b. L'isolement de la cellulose

La cellulose est difficile à isoler de son contexte naturel sans qu'elle ne se dégrade.

La première étape consiste à éliminer les lignines. Les structures résiduelles correspondent à l'holocellulose qui contient toujours 2 à 3 % de lignines résiduelles. La délignification peut être réalisée par plusieurs méthodes :

- **Au chlore** : L'une des premières méthodes fût celle de CROSS-BEVAN (03). Elle est très précise pour déterminer la teneur en cellulose des fibres des bois (chlore + sulfite de soude + hypochlorite de soude 0,1 %) mais la cellulose ainsi obtenue n'est hélas pas pure.

L'holocellulose, isolée par une chloration suivie d'un traitement avec une solution alcoolique de monoéthanolamine, donne une cellulose plus proche de la cellulose "totale" telle qu'elle existe dans les tissus du bois (Norme ASTM D1104-56).

- Le procédé au **bioxyde de chlore** élimine très rapidement les lignines mais quelques hémicelluloses sont elles aussi entraînées.

- Le **chlorite de sodium** délignifie progressivement et presque complètement le bois. Cependant la cellulose et les hémicelluloses sont légèrement dégradées pendant cette étape.

La deuxième étape consiste à extraire les hémicelluloses par des solutions alcalines. L'extraction complète des hémicelluloses nécessite de fortes concentrations (4,3M) qui

provoquent une dépolymérisation partielle de la cellulose. Le produit obtenu, appelé α -cellulose, caractérisé par une faible masse moléculaire, contient encore quelques hémicelluloses qu'il est difficile de solubiliser [BARNOUD 80].

L'industrie papetière utilise deux procédés pour isoler la cellulose : le procédé acide avec des solutions de bisulfite de calcium et les procédés alcalins (avec le procédé Kraft) qui emploie des solutions d'hydroxyde de sodium, et du sulfure de sodium.

1.2.5.b. L'isolement des hémicelluloses

Il faut des conditions suffisantes pour rompre les liaisons avec les autres polysaccharides ou les lignines (complexe ligno-carbohydrate) sans pour autant dégrader les hémicelluloses et cependant avoir un rendement maximum.

Plusieurs méthodes permettent d'extraire les hémicelluloses. Les arabinogalactanes et xylanes peuvent être extraits du bois à température ambiante si les bois ne sont pas trop riches en lignines avec une solution de soude à 4,3 M (17,5%) après un prétraitement à la soude 0,1M.

Les autres sont extraites à partir de l'holocellulose avec des solutions alcalines de concentration croissante (jusqu'à 24 % en KOH).

Nous pouvons d'autre part utiliser les solubilités préférentielles des différents polysaccharides dans la soude ou la potasse selon la figure I.2.6. :

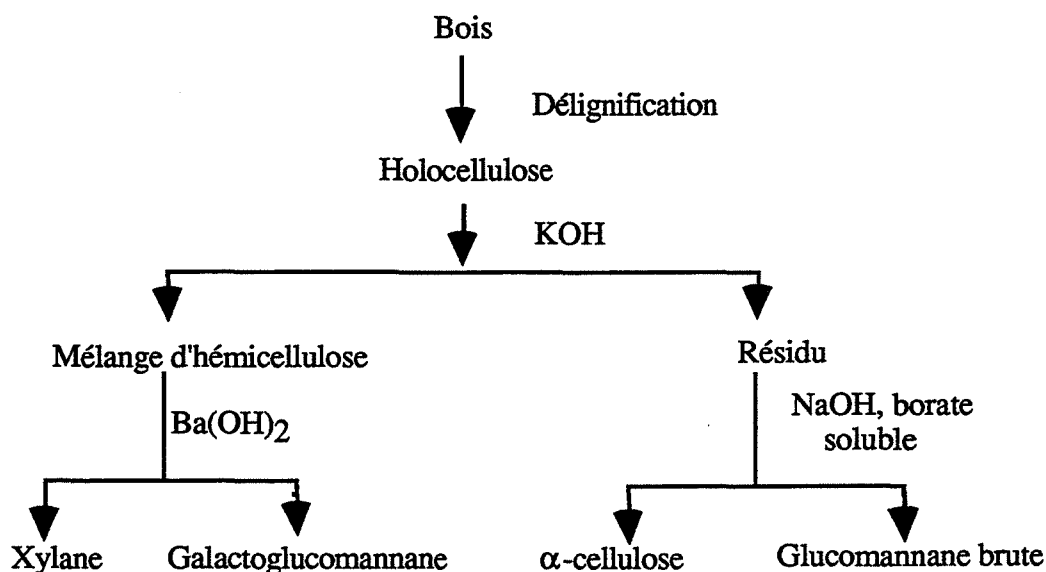


Fig I.2.6. : Schéma d'extraction et de séparation des principales hémicelluloses [JOSELEAU 80]

Une autre méthode consiste, à partir de l'holocellulose, en l'utilisation du diméthylsulfoxyde si les groupements acétyles des xylanes et glucomannanes doivent être conservés.

1.2.5.d. Dosage des composés extractibles

La plupart des dérivés extractibles sont extraits par des solvants organiques comme l'éthanol, l'acétone ou le dichlorométhane (graisses, terpènes, acides gras) [SJÖSTROM 81]. Le mélange alcool-benzène (1/4, v/v) et l'eau extraient des composés plus riches en carbone que la composition élémentaire du bois alors que l'acétone extrait plutôt des composés plus riches en oxygène (sucres) [AVAT 89]. Les tanins de faible poids moléculaire sont extraits par l'acétone et les tanins condensés par l'alcool et l'eau [DOAT 78].

Les tanins peuvent être dosés sous forme de phénols totaux par le réactif de Folin-Ciocalteu [SCALBERT 89].

I.3. RÉPARTITION DES CONSTITUANTS ET ORIENTATION DES MICROFIBRILLES DANS LES PAROIS CELLULAIRES

Sous-structure des différentes couches des parois, la microfibrille est constituée de longues chaînes de cellulose imbriquées dans une matière amorphe formée d'hémicelluloses et de lignines. La répartition de ces trois constituants et l'orientation des microfibrilles est très hétérogène dans les différentes parois (Fig. I.3.1.).

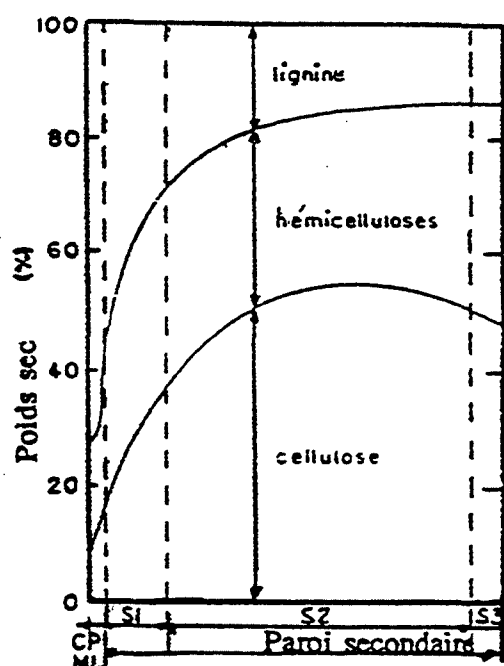


Fig. I.3.1. : Composition chimique des couches de la paroi cellulaire (ML: lamelle moyenne, CP: couche ou paroi primaire, S1, S2 et S3 sont les couches de la paroi secondaire)

***Lamelle moyenne** (1 μ à 3 μ dans les angles)

La lamelle moyenne est composée de lignines et de matières pectiques.

***Paroi primaire** (0,1 μ)

La paroi primaire est plastique et très hydrophile car elle est riche en hémicelluloses (15 à 20 %). L'eau peut représenter jusqu'à 90 % de son poids [ROLAND 80]. La cellulose est peu présente (5 à 10 %).

Au niveau de la paroi primaire, la charpente fibrillaire est relativement lâche. Les microfibrilles sont croisées de façon aléatoire et l'agencement même des chaînes glucosidiques est peu régulier à l'intérieur des microfibrilles de cellulose [CHANZY 78].

La lamelle moyenne et la paroi primaire ont :

- 65 à 67 % de lignines pour résineux
- 75 à 85 % de lignines pour feuillus.

***Paroi secondaire**

La paroi secondaire est extensible et peu hydratée (20 % au maximum d'eau). La charpente fibrillaire est très compacte et la cellulose hautement cristalline [ROLAND 80]. Trois couches (S1, S2 et S3) sont présentes; mais en raison de son épaisseur plus importante que celle des autres couches et de son orientation fibrillaire, la couche S2 est responsable du comportement physique de la cellule.

S1 et S3 (épaisseur $\approx 1\mu$).

Les microfibrilles forment une hélice à pente faible, elles sont orientées à 90° par rapport à l'axe de la trachéide. L'orientation de ces fibrilles donne au bois une bonne résistance à la compression. Dans certaines espèces la couche S3 est absente [PRESTON 74].

S2 : (épaisseur de 1μ dans le bois initial à 10μ dans le bois final)

La couche S2 est composée de 1,5 à 20 % de lignines pour les feuillus et un peu moins pour les résineux. Elle contient 70 % de la cellulose totale pour les résineux et un peu moins pour les feuillus du fait de leur proportion plus forte en hémicelluloses. Les rayons ont une composition chimique un peu différente car ils sont beaucoup plus riches en hémicelluloses, notamment en xylose (quelquefois excède 50 %).

L'angle moyen des microfibrilles est d'environ 20° par rapport à l'axe de symétrie. Cela confère au bois une résistance à la tension. Certains changements dans l'angle et des différences dans l'organisation sont dus à une structure lamellaire de S2 [KISHI 79] qui serait irrégulière [RUEL 78].

***Couche W:**

Cette couche verruqueuse est constituée de lignines très condensées, de quelques carbohydrates et pectine.

I.4. HYGROSCOPIE DU BOIS

Outre les caractéristiques de variabilité, d'hétérogénéité et d'anisotropie, la grande variabilité de l'hygroscopie du bois rend son utilisation et sa caractérisation délicates. Le bois "mort" retient une certaine quantité d'eau qui correspond à un état d'équilibre avec les conditions climatiques (température et humidité de l'atmosphère environnante).

Du point de vue de la chimie des polymères, l'eau joue un rôle de plastifiant par sa combinaison avec les chaînes polymériques du bois. Le taux d'humidité et les phénomènes de transport d'humidité ont une influence importante dans de nombreuses études du bois.

I.4.1. Teneur en humidité

I.4.1.a. Taux d'humidité

Le taux d'humidité (H) d'un échantillon de bois s'exprime par le pourcentage de la masse de l'échantillon (M_H) par rapport à la masse anhydre (M_O).

$$H = \frac{M_H - M_O}{M_O} * 100 \quad (1)$$

La norme française (NF B 51-004 février 1942) préconise de mesurer la masse anhydre d'un échantillon après séchage à $103 \pm 2^\circ\text{C}$ jusqu'à obtention d'une masse constante.

Il faut noter que pour les essences contenant beaucoup de composés extractibles volatils, cette méthode est erronée.

I.4.1.b. Phénomène de sorption

Les taux d'humidité des bois à l'équilibre en fonction de l'humidité et de l'atmosphère pour une température donnée définissent les courbes d'adsorption (augmentation de l'humidité du bois pour s'équilibrer avec celle de l'atmosphère) et de désorption (cas contraire).

Un phénomène d'hystérésis de sorption peut être observé (adsorption et désorption ne suivent pas le même chemin). L'isotherme d'adsorption est toujours inférieur à l'isotherme de désorption secondaire, elle-même inférieure à la désorption initiale. Ce phénomène tend à diminuer avec une augmentation de la température et disparaît vers $75-100^\circ\text{C}$.

L'hystérèse pourrait être due à une réhydratation incomplète des sites de sorption de la cellulose après une adsorption ou à des forces de gonflement entraînant une déformation mécanique irréversible de la matrice lors du séchage [STAMM 64].

I.4.2. L'eau dans le bois

Les différents constituants du bois n'ont pas le même comportement vis-à-vis de l'humidité. L'eau se fixe en priorité sur les hémicelluloses, la cellulose étant moins hydrophile et la lignine étant de tous les composés du bois le plus hydrophobe.

Hormis l'eau de constitution qui ne disparaît que lors d'attaques chimiques ou thermiques des groupements hydroxyles, l'eau existe sous deux formes : l'eau libre et l'eau liée.

I.4.2.a. L'eau libre ou "capillaire"

Elle remplit les lumens des cellules du bois. Elle est retenue uniquement par des forces capillaires et n'intervient pas dans les phénomènes de retrait ou de gonflement.

I.4.2.b. L'eau liée ou adsorbée

Elle est présente dans les parois cellulaires où elle est fixée par des forces intermoléculaires agissant à l'interface fluide-solide par mécanisme de sorption. La sorption peut aller de l'adsorption physique (les molécules d'eau sont fixées à la surface du solide par un champ de forces électrostatiques) à l'absorption chimique (liaison hydrogène entre atome d'oxygène de l'eau et atome d'hydrogène des groupements hydroxyles des polysaccharides notamment des hémicelluloses).

I.4.2.c. Le point de saturation des fibres

Le point de saturation des fibres est la teneur en humidité à laquelle les membranes cellulaires sont toutes saturées d'eau, mais où les cavités cellulaires sont vides. A 20°C, il est généralement compris entre 32 et 35 % pour les feuillus et entre 22 et 28 % pour les résineux. Le domaine hygroscopique se situe entre l'état anhydre et le point de saturation des fibres. Les variations dimensionnelles du bois ont lieu seulement dans ce domaine.

1.4.2.d. Retrait et gonflement du bois

Dans le domaine hygroscopique (avant le point de saturation des fibres), au cours d'un séchage (désorption) ou d'une reprise d'humidité (absorption), un échantillon de bois subit un retrait ou un gonflement. Ces phénomènes sont dus au fait qu'une partie des molécules d'eau se retire ou pénètre dans les parois cellulaires avec une affinité prépondérante pour les hémicelluloses qui a pour conséquence une variation de volume de la paroi. Ces variations dimensionnelles sont fortement anisotropes.

La paroi S2 épaisse et riche en cellulose joue également un rôle important dans le gonflement et le retrait du bois. Le gonflement ou éloignement des microfibrilles les unes des autres engendre un changement de dimensions principalement dans le sens transversal (radial et tangentiel). Selon POLIQUIN (81), le gonflement longitudinal est, d'une part causé par le gonflement des couches S1 et S3 et d'autre part, par la composante longitudinale de l'angle des microfibrilles de 20° dans S2. Le coefficient de rétractibilité α_v caractérise les variations de volume au voisinage d'une humidité H:

$$\alpha_v = \frac{V_H - V_O}{V_O \times H} \quad (2)$$

où V_O est le volume de l'échantillon à l'état anhydre

et V_H est le volume de l'échantillon à une humidité donnée.

α_v est une fonction de α_T (tangentiel), α_R (radial) et α_L (longitudinal). L'expérience montre la relation suivante :

$$\alpha_T > \alpha_R > \alpha_L$$

avec $\alpha_T = 2\alpha_R$ (α_T varie de 0,2 à 0,44 % de retrait par % d'humidité).

α_L est souvent considéré comme négligeable.

Dans le cas d'un matériau hétérogène et hygroscopique comme le bois, la masse volumique est fonction de la dimension des cellules qui le composent et de l'épaisseur de leurs parois, ainsi que de la teneur en humidité. Cette dernière influence aussi bien la masse que le volume.

1.4.2.e. Hygroscopie des diverses essences

La migration de l'eau dans les résineux se fait par les trachéides et les ponctuations alors que dans les feuillus, elle se fait par les vaisseaux et les perforations qui peuvent par ailleurs être bloqués par des composés extractibles.

Mais à l'intérieur même de ces deux grands groupes, des différences existent selon la densité du bois (porosité), le nombre et la forme des ponctuations... Dans une grume, les zones à cernes fins situés en général vers l'aubier présentent des retraits tangentiel et radial plus faibles pour les bois feuillus, surtout ceux à zone poreuse (bois alors moins dense) et plus élevé pour les bois résineux (bois alors plus dense) [NEPVEU 91].

1.4.3. Mouvements de l'eau dans le bois

Deux types de mouvement sont à considérer selon que l'on se place dans le domaine de l'eau libre ou celui de l'eau liée.

1.4.3.a. Migration de l'eau libre

Elle a lieu sous l'action d'un gradient de pression d'origine capillaire ou induit par l'augmentation de volume de gaz contenu dans les lumières des cellules avec une élévation de température.

La diffusion de l'eau sous forme vapeur peut être négligée car le gradient de pression partielle est faible (la pression de vapeur est proche de la pression de vapeur saturante).

1.4.3.b. Migration de l'eau dans le domaine hygroscopique

Si l'on néglige le mouvement convectif dû à un gradient de pression totale, dans le cas de conditions ambiantes normales, le mouvement de l'eau dans le domaine hygroscopique est la combinaison de deux mécanismes [SKAAR 58, STAMM 64] :

- diffusion de la vapeur d'eau à travers les cavités cellulaires et les ponctuations sous l'effet d'un gradient de pression partielle.
- mouvement de l'eau à l'état adsorbé (liée) à travers les parois cellulaires sous un gradient d'humidité.

Ces phénomènes sont régis par des diffusions fickiennes F_v sous l'influence d'un gradient de pression dans le premier cas et d'un gradient d'humidité dans le deuxième cas.

$$F_v = -D \text{grad} \quad (3)$$

D: coefficient de diffusion

grad: gradient de pression ou d'humidité

Les échanges d'humidité sont contrôlés par deux résistances : interne due à la diffusion de l'humidité dans le bois [SKAAR 69] et externe due au coefficient d'émission en surface [AVRAMIDIS 87].

La diffusion est anisotrope, la différence étant surtout marquée dans le sens transversal et longitudinal. La diffusion transversale est limitée par la diffusion de l'eau liée à travers les parois et la diffusion longitudinale par la vitesse du flux de vapeur dans les cavités cellulaires [SIAU 71; SKAAR 84].

DROIN-JOSSERAND, TAVERDET (89) ont développé un modèle mathématique à partir de la loi de Fick décrivant un transport d'humidité en trois dimensions avec une diffusivité variable et prenant en compte le transport d'humidité à la surface du bois dans l'air.

La vitesse de la variation de concentration d'humidité à un instant est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left[D_t \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \cdot \left[D_l \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \cdot \left[D_r \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right] \quad (4)$$

où $\frac{\partial C}{\partial x}$, $\frac{\partial C}{\partial y}$ et $\frac{\partial C}{\partial z}$ sont les composantes du gradient de concentration, et

D_t , D_l et D_r sont les diffusivités selon les axes tangentiel, longitudinal et radial.

I.5. AUTRES PROPRIÉTÉS DU BOIS

I.5.1 Propriétés thermiques

Du fait de son caractère poreux, le bois est réputé pour ses propriétés isolantes.

La dilatation thermique exprimée par le coefficient de dilatation thermique présente, comme la plupart des autres propriétés du bois, un caractère d'anisotropie. Ce coefficient en direction longitudinale, entre - 50 et + 50°C, est en moyenne de $3,39.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ et est indépendant de la densité, alors qu'en direction transversale (radial et tangentiel), il est dix fois plus grand et en relation directe avec la densité. Etant donné que les variations dimensionnelles dues aux variations d'humidité sont beaucoup plus importantes, la dilatation thermique est dans la plupart des cas négligée.

Les capacité et conductivité thermiques seront étudiées ultérieurement dans la deuxième partie. Signalons toutefois qu'elles dépendent fortement du taux d'humidité et que la conductivité thermique varie avec la direction du flux de chaleur par rapport aux fibres, avec la densité, le taux de composés extractibles et les défauts (environ 2,5 fois plus élevée en direction longitudinale que transversale).

I.5.2. Propriétés électriques

La conductivité électrique est elle-aussi fortement dépendante de la teneur en humidité, de la température et de l'orientation des fibres et pratiquement pas de la densité et de l'essence. En dessous du point de saturation des fibres, la conductivité électrique varie de façon logarithmique avec la teneur en humidité, avec un minimum à l'état anhydre. De plus, elle est environ deux fois plus élevée dans la direction longitudinale que dans la direction transversale.[POLIQUIN 81]

I.5.3 Propriétés mécaniques

Le bois peut être soumis à des efforts de traction, flexion, compression, cisaillement... Lorsque la contrainte appliquée est faible et sa durée courte, le bois est dans une zone d'élasticité. Au-delà de la zone élastique, toute augmentation de la charge se traduit par une déformation permanente jusqu'au point de rupture [GUITARD 87].

L'anisotropie du bois, sa densité, sa teneur en humidité sont autant de facteurs qui influencent les propriétés mécaniques. La température du bois au moment de l'essai influence aussi sa résistance et son élasticité [POLIQUIN 81].

Le tableau I.4.1. présente quelques caractéristiques mécaniques du hêtre (*Fagus sylvatica*) dont la teneur en humidité est de 9% et la densité apparente de 0,63 g/cm³.

Module d'Young en flexion (*10 ² MPa)	
E radial	20,4
E tangentiel	8,67
E longitudinal	141
Charge limite d'élasticité (daN)	131
Charge maximale à la rupture (daN)	212,5
Module de cisaillement (*10 ² MPa)	
G radial tangentiel	5
G longitudinal tangentiel	9,8
G radial longitudinal	18,5

Tableau I.4.1. : Propriétés mécaniques du hêtre [GUITARD 87]

Le bois présente en général une composante visqueuse non négligeable et son étude, pour être complète, doit s'appuyer en plus de la mécanique sur la rhéologie [BOHNKE 93].

DEUXIEME PARTIE

LE TRAITEMENT THERMIQUE

Dans cette deuxième partie, nous étudierons le procédé de réification du bois qui consiste en une pyrolyse ménagée entre 180 et 280°C de sciures ou de bois massifs. Son optimisation se conçoit par l'étude approfondie des mécanismes réactionnels en relation avec les conditions opératoires du procédé et ceci afin de produire un matériau contrôlé et reproductible.

Pour cela, nous étudierons, après quelques rappels bibliographiques, l'influence de nombreux facteurs susceptibles de modifier le déroulement de la pyrolyse à l'aide d'une thermobalance sur des sciures:

- facteurs liés au procédé lui-même (durée, température, nature de l'atmosphère, pression ...),
- facteurs liés au matériau (dimensionnement, humidité, ...) la composition chimique initiale faisant l'objet de la troisième partie de ce mémoire.

Le contrôle du procédé passant par une modélisation de la pyrolyse, nous étudierons ainsi la cinétique de la dégradation thermique du bois et de ses composés en régime dynamique et en régime isotherme. Si pour des particules de bois, il est possible de considérer que les réactions se produisent isothermiquement, il n'en va pas de même pour des échantillons plus volumineux, il faut alors tenir compte des phénomènes physiques de transfert de masse et de chaleur [BELLEVILLE 83]. C'est pourquoi nous déterminerons les chaleurs spécifiques et conductibilités thermiques du bois.

II.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

II.1.1. Les traitements du bois

II.1.1.a. Traitements de préservation et stabilisation

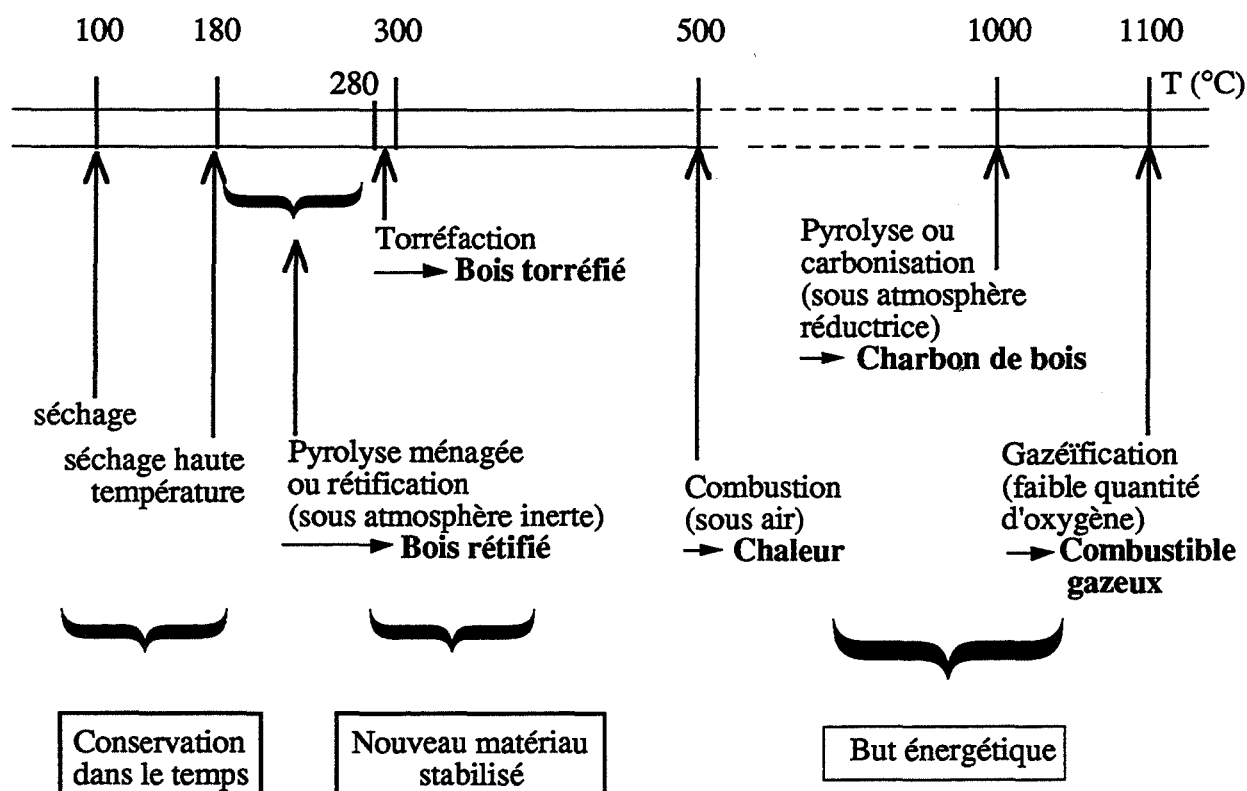
Outre sa mauvaise résistance aux attaques extérieures (biologiques, chimiques, ...), le bois a le défaut d'être instable dimensionnellement, ce qui entraîne des défauts qui ne peuvent être tolérés dans de nombreuses utilisations. De même, le bois a été une des premières charges utilisée dans l'industrie des polymères ; il a été abandonné au profit des charges minérales à cause de son instabilité dimensionnelle. Le problème se retrouve avec les matériaux lamellé-collé, contre-plaqué, aggloméré ...

Si la préservation du bois se fait essentiellement par son imprégnation avec des produits chimiques en général toxiques (sels métalliques, composés phénoliques...), la stabilisation du bois peut aussi être obtenue après traitement chimique : revêtement, blocage des groupements hydroxyles des cellulose et hémicelluloses ; substitution des fonctions hydroxyles par des groupements acétyles ; solidification des parois cellulaires par imprégnation de polymères afin de figer la structure du bois.

La stabilisation du bois peut également être réalisée par voie thermique. Nous résumons dans le chapitre suivant les différents traitements thermiques appliqués au bois.

II.1.1.b. Traitements thermiques

Il existe plusieurs types de traitement thermique selon le but recherché :



Nous ne développerons pas dans ce mémoire les traitements thermiques au-dessus de 500°C (combustion, carbonisation et gazéification) pour lesquels le bois n'est plus utilisé en tant que matériau mais comme matière première énergétique.

* Le séchage

Pour une meilleure stabilité du bois, les professionnels soumettent celui-ci à un séchage. Cette opération consiste à réduire la teneur en eau du bois à un niveau correspondant à la teneur en humidité d'équilibre propre à son utilisation (12 à 19 % pour le bois destiné à des usages extérieurs et 9 à 10 % pour des usages intérieurs). Ce traitement confère au bois une meilleure stabilité dimensionnelle, une amélioration de ses propriétés mécaniques et de sa résistance aux agents biologiques. Il facilite également les opérations d'usinage, de collage ...

** Le séchage haute température*

Le séchage conventionnel dépasse rarement 95°C mais actuellement de nombreuses études sont entreprises sur les effets du séchage haute température jusqu'à 180°C, température considérée comme le début de la décomposition. Dans ce traitement, le bois est modifié de façon négligeable, le but étant de le sécher le plus rapidement possible. Dans ce type de séchage, la température dépasse le point d'ébullition de l'eau et se situe industriellement entre 110 et 150°C. La durée de séchage est réduite au quart de celle utilisée à moyenne température (50-95°C). Ceci est dû d'une part à l'augmentation des coefficients de diffusion avec la température et d'autre part à la surpression dans le bois liée à la pression de vapeur à ces températures. L'eau est alors expulsée du bois, sous forme liquide d'abord puis sous forme gazeuse. La vitesse de migration est liée au rapport perméabilité sur surpression. A partir d'une certaine perméabilité la surpression ne joue plus aucun rôle, ainsi pour certains bois à faible perméabilité comme le chêne, le séchage haute température n'est pas applicable [BASILICO 88].

Les gradients d'humidité sont au cours du séchage plus élevés à haute température, ce qui est susceptible de provoquer des déformations mais la durée d'exposition est plus faible. De plus, à basse température le bois a un comportement élastique alors qu'à haute température, le bois a dépassé son point de transition vitreuse et a un comportement plastique ; il n'y a alors pas de ruptures dans le bois mais des déformations [BASILICO 88]. Cet auteur ne note pas de modifications notables dans les résistances mécaniques du sapin mais annonce que des auteurs américains notent une légère dégradation au niveau de la flexion statique (5 %) pour des essais à 110-120°C.

Pour diminuer les contraintes dans le matériau au cours d'un séchage, un traitement à la vapeur peut être réalisé [GONET 87]. Mais ces traitements atteignent de plus hautes températures et ils modifient la composition chimique du bois de façon plus ou moins importante pour produire un nouveau matériau.

** Les traitements thermiques entre 180 et 300°C*

STAMM (46) fût un des premiers à vouloir stabiliser le bois par des traitements haute température (120 à 320°C). Il breveta un produit appelé Staybwood qui ne fût jamais commercialisé à cause de ses propriétés mécaniques affaiblies.

Au cours de ces traitements thermiques, le bois subit d'importantes réactions chimiques. Ce traitement doit se faire à l'abri de l'air, car des phénomènes d'oxydation diminuent encore

plus les propriétés mécaniques [STAMM 46, CHOW 72] et des phénomènes de combustion peuvent apparaître vers 200°C.

Les deux atmosphères dans lesquelles on travaille généralement sont la vapeur d'eau surchauffée ou un gaz inerte (cf. II.1.2.). Les réactions semblent être les mêmes, en particulier pour la dégradation des hémicelluloses. Les traitements à la vapeur ont été surtout développés par des chercheurs allemands [KUBINSKY 71, BURMESTER 73, 74, GIEBELER 83] et canadien [HSU 88] pour produire des panneaux composites à base de bois.

Le traitement à la vapeur permet d'opérer à des températures de l'ordre de 120 à 130°C alors qu'il faut atteindre avec un gaz inerte des températures comprises entre 240 et 250°C.

Le traitement sous gaz inerte a l'avantage de nécessiter une technologie qui diffère peu de celle utilisée pour le séchage et donc ne demande pas d'investissements supplémentaires importants. Il est présenté avec plus de précision dans le paragraphe suivant.

II.1.2. La pyrolyse ménagée du bois

La pyrolyse ménagée correspond à une dégradation chimique du matériau bois sous l'action de la chaleur en atmosphère inerte ou réductrice.

Les trois principaux polymères du composite bois : hémicelluloses, lignines et cellulose, sont associés par des liaisons qui selon leur énergie subiront des modifications physiques, des ruptures induisant des départs de produits volatils ou des réarrangements.

Les données bibliographiques concernant les étapes des différentes réactions : domaine de température, enthalpie de réaction ... sont relativement dispersées car les auteurs n'ont pas travaillé dans les mêmes conditions opératoires et avec les mêmes essences (Tableau II.1.1).

Le chauffage jusqu'à 150°C consiste essentiellement en la vaporisation de l'eau. De nombreux auteurs [CHAUVETTE 85] annoncent que ce sont les hémicelluloses qui sont les composés les plus fragiles suivis par la cellulose puis par la lignine. Pour d'autres (Tableau II.1.1) la lignine commencerait à se modifier assez tôt. Une première exothermie peut être observée vers 230°C pour la lignine de Klason mais dans le bois celle-ci débiterait à 265°C [BEAL 70]. En effet, la pyrolyse des composés isolés du bois semble différente de celle *in situ* où ils sont associés (Tableau II.1.1.).

Auteurs	Conditions opératoires	Zone de température	Observations	Enthalpie
BOIS				
DOMANSKY (62)	Sciures pour plusieurs essences (sapin, hêtre, peuplier, chêne) N ₂ -10°C/min	100-170 210-350 270		endotherme exotherme maximum d'exothermie
SHAFIZADEH (76)	Douglas Helium	250°C 370°C	décomposition maximum de décomposition	endotherme
FENGEL (82)		200-250 280-320 400		effets exothermiques
BOURGEOIS (86)	N ₂	220°C 200°C	résineux feuillus	début exothermie début exothermie
HÉMICELLULOSES				
DOMANSKY (62)	N ₂	180°C 255°C		début exothermie maximum exothermie
SERGEWA [BEAL 70]	xylane	210°C 273°C	décomposition complète	1ère exothermie
BEAL (71)	xylane feuillus natif	205-260°C 260-315°C		9 cal/g - 5,1 cal/g
	xylane (résineux) glucomannane (résineux 1 : 1:1)	180-350 315-420		- 38,2 cal/g - 13,4 cal/g
	arabinogalactane (natif)	225-260 260-285		3,3 cal/g - 3,3 cal/g
CELLULOSE				
BEAL (71)	Poudre whatman	330-400		50,4 cal/g
BEAUMONT (81)	N ₂ (hêtre)	360°C		effet endothermique
CHAUVETTE (85)		350°C	décomposition	

Tableau II.1.1.: Données sur la pyrolyse du bois et de ses différents constituants

Auteurs	Conditions opératoires	Zone de température	Observations	Enthalpie
LIGNINES				
DOMANSKY (62)	diverses lignines	180°C 280-300°C 400°C		début exothermie maximum exothermie exothermie
BERKOWITZ [BEAL 70]	N ₂ 6°C/min lignines de Klason	200°C 290-380 420°C		exothermie plateau exothermie
KUDO [BEAL 70]	isotherme	280°C	début décomposition	
ARSENAU [BEAL 70]	lignines de Klason	230°C		début exothermie
BEAL (71)	lignines synthétique lignines Klason lignines Björkman lignines (cellulase)	355-495°C 275-530 110-220 220-480 160-260 260-470		- 16,1 cal/g - 78,5 cal/g 7,2 cal/g - 57,3 cal/g 5,1 cal/g - 48,9 cal/g
BEAUMONT (81)	N ₂ (hêtre)	vers 420°C		effet exothermique
ARIMA [CHAUVETTE 85]		450-500°C		exothermie

Tableau II.1.1.(suite): Données sur la pyrolyse du bois et de ses différents constituants.

Pour plusieurs auteurs, la pyrolyse effective commence vers 250-260°C [GILET (BEAL 70)], SHAFIZADEH (76)], vers 270°C pour FENGEL (82) alors que EICKNER (BEAL 70), annonce une pyrolyse effective du pin débutant à 220°C.

Au cours de la pyrolyse, des gaz et des jus pyroligneux sont émis.

A 450°C, le dégagement des gaz augmente rapidement. Le rendement en pyroligneux croît jusqu'à un maximum vers 450°C [BEAUMONT 81].

Les produits détectés sont l'eau, le méthanol, les acides acétique et formique, le dioxyde de carbone [DeGROOT 88, BROWNE (BEAL 70)] et aussi du furfural [BEAUMONT 81].

II.1.3. Données cinétiques

ALVES (88) annonce plus de 100 réactions compétitives ou consécutives au cours de la pyrolyse. Lignines, cellulose et hémicelluloses réagissent indépendamment dans le bois, le bois aurait un comportement intermédiaire entre la lignine et la cellulose [ALVES 88].

Devant la complexité des mécanismes, de nombreux auteurs proposent un schéma réactif global qui simplifie l'approche du problème et permet de déterminer les paramètres cinétiques. Mais souvent ces modèles sont trop simplistes et ne sont pas toujours valables dans différentes conditions expérimentales [ALVES 88]. En effet, la nature, la taille, la masse de l'échantillon, le régime thermique, la gamme de température, la vitesse de chauffe sont autant de paramètres qui affectent les résultats [ALVES 88, CORDERO 89].

De très grands écarts apparaissent ainsi entre les paramètres cinétiques fournis par les auteurs (Tableau II.1.2).

Le choix du modèle cinétique comme la méthode ou le critère utilisés pour déterminer la cinétique est important [CORDERO 89].

La pyrolyse d'un matériau complexe comme le bois peut être étudiée en suivant le dégagement gazeux, la production de condensables ou alors la perte de masse du solide. C'est cette dernière solution que la plupart des auteurs ont retenu en s'inspirant du modèle de STAMM cité par TRAN (78) :

$$dM/dt = K(1-M) \quad (5)$$

M : perte de masse à un temps t

K : constante de vitesse

Cette équation implique un état d'équilibre de la perte de masse totale sinon elle n'est pas valable pour les hauts taux de conversion.

Van KREVELEN (51) a quant à lui défini la vitesse de perte de masse par l'équation suivante :

$$dM/dt = K (1-M/M_f)^n \quad (6)$$

M_f : masse au temps infini de pyrolyse

n: ordre de la réaction

BAROOAH (76) utilise l'équation de STAMM pour décrire une première étape de pyrolyse lorsque la température est inférieure à 330°C (85 % de perte de masse) et l'équation de Van Krevelen pour la deuxième étape lorsque la température est comprise entre 330 et 400°C avec un ordre égal à 2.

La perte de masse finale est difficile à déterminer notamment en régime dynamique puisque l'expression cinétique dépend de ce facteur.

En régime isotherme, et sous azote, la perte de masse finale augmente avec la température; ce qui n'est pas le cas sous oxygène [FAIRBRIDGE 78].

La perte de masse finale sous azote est alors déterminée par extrapolation du graphique $M = f(t)$ [FAIRBRIDGE 78, HERRERA 86].

VOVELLE (86) qui travaille en régime dynamique, découpe son thermogramme en plusieurs zones de température selon les composés qui s'y décomposent et calcule pour chaque zone de température un facteur de conversion. Cela suppose que chaque composé se décompose dans une gamme de température différente et la réaction correspondante est assimilée à une étape de la dégradation complète du bois.

La vitesse de perte de masse s'exprime souvent par l'équation :

$$dM/dt = K (M - M_f)^n \quad (7)$$

M : masse au temps t

M_f : masse finale

K : constante de vitesse

n : ordre de la réaction

La cinétique peut aussi être exprimée en fonction du facteur de conversion α [CORDERO 89, VOVILLE 86].

$$d\alpha/dt = K (1 - \alpha)^n \quad (8)$$

α est égal à $(M_o - M)/(M_o - M_f)$ pour la plupart des auteurs [VOVELLE 86, HERRERA 86, CORDERO 89], alors que HEMATI (87) ne prend pas en compte la masse finale. Par contre, ce dernier définit le taux de conversion X par :

$$X = (K_s/M_o) t - B/M_o \quad (9) \quad K_s : \text{vitesse moyenne de pyrolyse}$$

B/K_s : temps de démarrage effectif de la réaction.

Cette définition lui permet de remarquer, que le taux de conversion en fin de réaction est indépendant de la masse initiale de l'échantillon.

Ceci provient du fait que la réaction de pyrolyse de la sciure est d'ordre 0 par rapport à la masse de bois permettant d'assimiler 400 mg de sciure à une particule d'épaisseur inférieure à 5 mm et d'admettre que la vitesse d'avancement de la réaction de la surface vers le centre est

constante. En effet, comme KANURY (81) ou MAA (73), HEMATI (87) a développé un modèle basé sur les hypothèses de rétrécissement du noyau non converti avec limitation par la conduction de la chaleur dans la couche de charbon.

Ceci signifie que la pyrolyse peut être assimilée au déplacement d'un front de réaction de la surface des échantillons vers leur centre. Le temps de décomposition de l'échantillon est une fonction linéaire de l'épaisseur si celle-ci est faible [KANURY 81, HEMATI 87]. Si les particules de bois dépassent 5 mm d'épaisseur pour HEMATI (87) ou 20 mm pour MAA (73) alors la conduction de la chaleur est l'étape limitative.

Ce modèle représente correctement l'évolution de la conversion en fonction du temps [HEMATI 87] notamment pour des échantillons massifs. En effet, dans ce cas, la vitesse de réaction augmente de la surface vers le centre [MURTY 72]. Interviennent alors les effets de structure, d'autocatalyse et de réactions secondaires des produits gazeux primaires [ROBERTS 70]. D'après ROBERTS (70), la structure physique est importante à basse température. Cependant, pour des faibles flux de chaleur, la vitesse de transfert de masse des produits dégagés est relativement indépendante de l'épaisseur des échantillons.

D'autres modèles font intervenir plusieurs réactions parallèles ou successives. En effet, hémicelluloses, cellulose et lignine ont des cinétiques différentes [ROBERTS 70]. Les hémicelluloses sont les plus réactives et à l'opposé, les lignines sont peu réactives.

ALVES en 88, propose un modèle multi étapes de la perte de masse isotherme du bois pour rendre compte de la complexité du phénomène (255 à 322 °C).

Lorsqu'il trace les courbes - dM'/dt ($- 1/M_o * dM/dt$) en fonction de M' (M/M_o) à une température donnée, il détecte alors pour le pin trois périodes :

- la première où le matériau n'a pas encore réagi à la température de l'isotherme
- la deuxième où deux réactions simultanées apparaissent (fraction 1)
- et la troisième avec une faible pente où la réaction la plus lente précédemment citée continue alors que la plus rapide est terminée (fraction 2).

Lignines et hémicelluloses commencent à se dégrader tôt et finissent à température élevée. La fraction 1 peut être attribuée aux hémicelluloses et un peu aux lignines. La fraction 2 correspond à la cellulose qui réagit très lentement. Une fraction 3 constituée de lignines et de quelques hémicelluloses serait décomposée à plus haute température.

D'après ALVES (88), toutes les réactions sont d'ordre 1 excepté pour la cellulose. Le mécanisme de dégradation de ce polymère semble être plus compliqué puisqu'il ferait intervenir trois réactions consécutives d'ordre 1 [ALVES 89]. Il note une déshydratation importante vers 220°C puis une dépolymérisation de la cellulose à partir de 280°C.

ALVES (89) remarque que le temps pour atteindre l'isotherme quand les réactions ne sont pas flash (6 min dans son cas) n'a pas beaucoup d'influence sur l'isotherme.

D'une manière un peu comparable, CORDERO (89) observe pour le chêne, deux étapes linéaires lorsqu'il trace $(d\alpha/(1-\alpha) = f(t))$ excepté à 220 et 270°C, températures pour lesquelles une seule réaction d'ordre 1 est observée. En effet, les hémicelluloses se décomposent entre 200 et 260°C, la cellulose entre 240 et 350 et la lignine entre 280 et 500°C. Ainsi, à 220°C seules les hémicelluloses se décomposent et à 270°C c'est la cellulose. Une seule constante cinétique est obtenue pour ces températures. BILBAO (89) a étudié séparément la cinétique de pyrolyse de la cellulose, du xylane et des lignines pour déduire de la cinétique globale de décomposition du bois des domaines de température pour lesquels la contribution de chacun de ces constituants prédomine. Il obtient les mêmes conclusions que CORDERO (89) bien que les paramètres cinétiques soient différents [CORDERO 90]. Une augmentation de la vitesse de chauffage déplace les mécanismes de décomposition vers les hautes températures mais BILBAO (89) a réussi pour une lignine et le xylane à corréliser les paramètres obtenus en régime isotherme et en régime dynamique.

FAIRBRIDGE (78) qui travaille en régime isotherme avec une loi cinétique du type $[-\ln(1-\alpha)]^2 = kt$ avec $\alpha < 0,85$ fait remarquer qu'il est difficile de travailler en régime dynamique lorsque plusieurs réactions compétitives se produisent en parallèles. Un bon accord est observé entre les résultats obtenus en régimes dynamique et isotherme si les mécanismes de décomposition sont invariants avec le degré d'avancement. Dans le cas contraire, il est préférable de déterminer les paramètres cinétiques en isotherme.

TRAN (77) indique que si les réactions ne sont pas homogènes comme pour le bois alors l'énergie d'activation dépend du taux de conversion. Cependant, ALVES (88) qui travaille lui aussi sur du pin montre que l'énergie d'activation n'augmente pas toujours avec la conversion.

Les données de la littérature concernant les paramètres cinétiques étant très dispersées, plusieurs auteurs [CHORNET 80, CORDERO 89 ...] ont établi une relation entre la constante de vitesse K et l'énergie d'activation E par :

$$\ln K = mE + \ln k_0 \quad (10) \quad k_0 \text{ étant le facteur préexponentiel.}$$

C'est le concept "d'effet de compensation cinétique". m et k_0 sont des caractéristiques du groupe de réaction pour lequel l'effet de compensation est appliqué. Pour la moindre variation des conditions expérimentales qui cause un changement de E , ce concept induit un changement compensateur de K . Pour avoir un modèle très proche de l'expérimentation, quelques auteurs [CORDERO 90, BOURGEOIS 86] obtiennent les valeurs de leurs paramètres cinétiques par optimisation.

Auteurs	Conditions opératoires	Essences	Température (°C)	Ordre	K (s-1)	E (kJ/mol)	ko (s-1)
VOVELLE (86)	Dynamique (13 à 23°C/min)	chêne peuplier sapin	20-247	1 0,25 0,7		100 76 109	1,5.10 ⁷ 4,3.10 ⁴ 3,4.10 ⁷
		chêne peuplier sapin	247-347	1,4 1,1 0,9		253 255 257	3,0.10 ¹⁹ 3,9.10 ¹⁹ 1,4.10 ¹⁹
CORDERO (90)	dynamique 5°C/min	cellulose lignine	300-380 200-550	1 1		182,7 36,7	4,7.10 ¹² 0,655
BILBAO (89)	Isotherme	xylane	200 225 240 250 260	1 1 1 1 >1	8,63.10 ⁻⁵ 1,3.10 ⁻⁴ 1,87.10 ⁻⁴ 3,2.10 ⁻⁴ 3,6.10 ⁻⁴		
		lignine	275 300	1 1	2,52.10 ⁻⁴ 3,7.10 ⁻⁴		
ALVES (88)	Isotherme multi-étape	pin	250-600				
		fraction 1(20%)		1		83	7.10 ⁴
		fraction 2(53%)		1		146	2.10 ⁹
FAIRBRIDGE (78)	Isotherme	pin	262	0,41	6.10 ⁻⁵		
			288	0,46	2.10 ⁻⁴		
			306	0,49	5,4.10 ⁻⁴		
ROBERTS (70)	Isotherme petits échantillons		230-400			125,4	7.10 ⁷
TRAN (78)	dynamique 10°C/min	douglas écorce		0,7		140,2	3,5.10 ⁷
CORDERO (89)	dynamique 5°C/min	chêne	220-345	1 2		68,6 86,3	
	isotherme	chêne	220 240 260 275 300	1	163(H) 293(H)+90(C) 517(H)+207(C) 237(C) 523(C)+253(L)		

Tableau II.1.3.: Estimation des paramètres cinétiques (H: hémicelluloses, C: cellulose, L: lignines)

II.2. LE PROCÉDÉ DE TRAITEMENT

Au cours d'un traitement thermique, de nombreux paramètres autres que la seule élévation de température jouent un rôle sur le processus de décomposition du bois. Ainsi, avant d'aborder les cinétiques de dégradation et les mécanismes réactionnels, l'étude de l'influence des paramètres liés au procédé lui-même puis au matériau bois est nécessaire.

Pour notre travail, les traitements thermiques ont été réalisés dans un réacteur de laboratoire pour les sciures (Fig. II.2.1.) et dans un four semi-industriel "Lévêque" (Fig. II.2.2.) pour les bois massifs sous forme de barreau de dimension 90 x 40 x 30 mm. Les essences traitées sont le hêtre (*Fagus sylvatica*), le peuplier (*Populus x Euramericana* C.V. "I214"), le pin (*Pinus sylvestris*) et le douglas (*Pseudotsuga menziesii*).

II.2.1. Matériel

II.2.1.a. Les fours de traitement

Plusieurs prototypes de fours ont été conçus pour l'étude du procédé de réтификаtion qui nécessite de travailler comme nous l'avons vu en atmosphère inerte.

Réacteur de laboratoire

Ce réacteur de 3 litres, agité, peut traiter 100 à 200 g de sciures (Fig. II.2.1.). La charge est introduite instantanément ce qui permet de travailler en pyrolyse flash. Cependant, il est difficile de connaître avec exactitude la masse de bois traité à cause du colmatage du système d'introduction.

L'ensemble du système est balayé par un gaz vecteur inerte (azote). Une partie des gaz de pyrolyse incondensables peut être recyclée et participer à l'atmosphère réactionnelle. Les gaz condensables qui ne se déposent pas sur les parois du réacteur et des tubulures sont récupérés et peuvent être analysés. La régulation est assurée par un chauffage en "tout ou rien" (vitesse de montée en température : 6 à 7°C/min).

Four "Lévêque"

Constitué d'un réacteur vertical d'un volume de 200 litres, il permet le traitement de 50 kg environ de charges (Fig. II.2.2.). C'est un réacteur "batch" fonctionnant en lit fixe. L'atmosphère

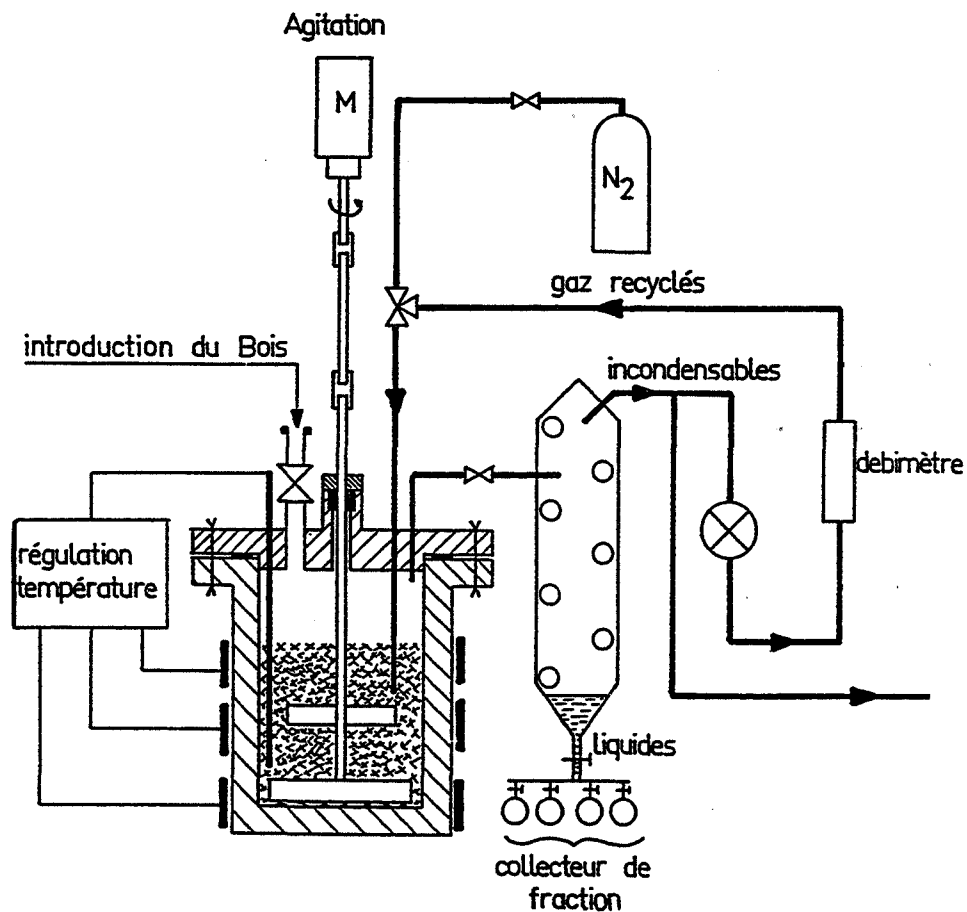


Fig. II.1.1.: Schéma du réacteur de laboratoire

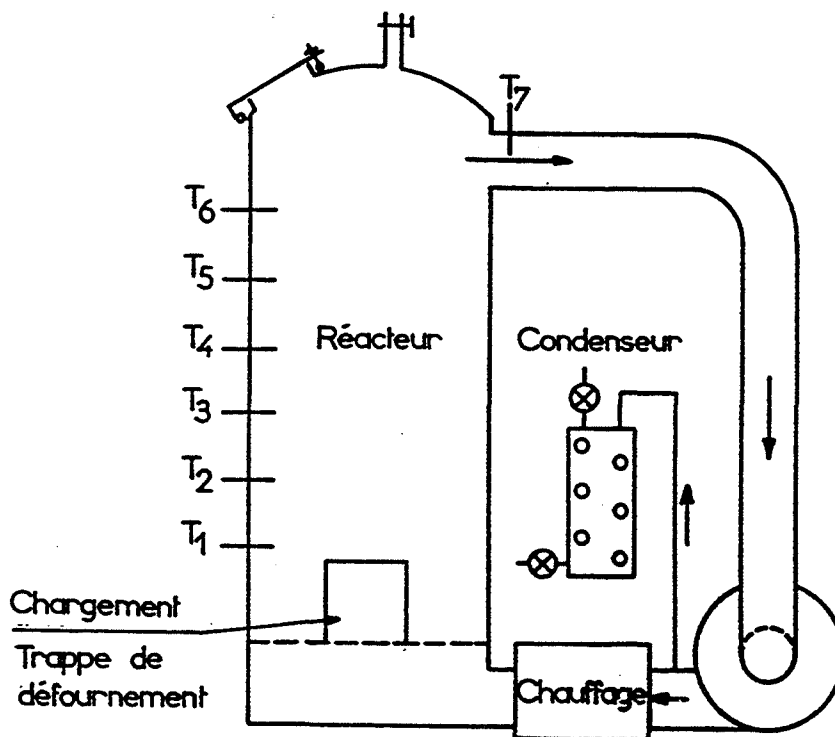


Fig. II.2.2. : Schéma du four "Lévêque"

inerte est assurée par un balayage d'azote. Une partie des gaz recyclés par une boucle ventilation/chauffage est injectée à la base du réacteur, à travers une grille servant de diffuseur et récupérée à la partie haute du réacteur. Les autres gaz sont condensés au niveau d'un point froid. Les échantillons sont déposés sur un lit de plaquettes de bois rétifé assurant la diffusion. Un thermocouple est planté au coeur d'un échantillon de bois et permet la régulation de la température. La vitesse de montée en température est d'environ 5 à 6°C/min.

II.2.1.b. Matériaux utilisés

Le bois

Pour toutes les études de ce mémoire, les échantillons de bois de hêtre, peuplier et pin ont été prélevés dans l'aubier et ceux de bois de douglas dans l'aubier proche du coeur. Les prises exactes sont mentionnées en Annexe II.A. ainsi que quelques renseignements sur la provenance des arbres.

Les bois utilisés sous forme de sciures sont découpés en petits cubes à l'aide d'une scie à ruban et broyés dans un broyeur à couteau avant d'être tamisé à la granulométrie désirée.

Les échantillons de bois massifs sont traités sous forme de barreau de dimension 30 x 40 x 90 mm dans le four "Lévêque". Ils sont secs à l'air (12 % d'humidité). Leur caractéristique est donnée par leur perte moyenne en masse (Tableau II.2.1.).

Température (°C)	Temps de séjour (min)	Hêtre	Peuplier	Pin	Douglas
		Perte de masse (%)			
220	15	10,4 (0,7)	11,4 (0,2)	11,6 (1,2)	11,2 (0,9)
	30	13,1 (0,2)	13,9 (0,6)	13,4 (0,2)	13,2 (0,2)
240	15	15,3 (0,3)	14,4 (0,8)	14,4 (2,5)	12,2 (0,4)
	30	19,8 (1,2)	18,9 (0,9)	17,7 (2,1)	15,7 (0,6)
250	15	19,5 (2,8)	19,2 (0,2)	16,8 (1,5)	12,9 (0,3)
260	15	24,4 (0,8)	21,1 (0,3)	20,5 (2,6)	17,2 (0,4)
	30	27 (1,6)	23,5 (0,8)	25,9 (4,5)	19,4 (0,6)
280	15	29,9 (0,9)	25,4 (0,8)	28 (0,2)	22,1 (0,2)
	30	30,8 (1,7)	28,3 (0,5)	34,3 (3,9)	25,7 (2,2)
305	15	43,4 (1,1)	49,7 (4,4)	40,8 (0,6)	32,7 (1)

Tableau II.2.1.: Pourcentage de perte de masse ((écart-type)) des bois à différentes températures de traitement et deux temps de séjours (15 et 30 min) dans le four "Lévêque"

Les quatre essences noyées dans des plaquettes de platane rétifé sont traitées en même temps .

Nous pouvons observer qu'en moyenne les résineux ont une perte de masse inférieure à celle des feuillus, pour des températures de traitement supérieures à 220°C.

Constituants isolés du bois

Pour plusieurs études, notamment les études thermogravimétrique et cinétique, nous avons isolé l'holocellulose, l' α -cellulose, les lignines dioxane et les lignines de Klason du bois dont les méthodes d'obtention sont présentées ci-dessous.

- L'holocellulose (Norme ASTM D1104-56)

L'holocellulose correspond aux carbohydrates du bois. Elle est obtenue après délignification par chloration (Annexe II.A.). En effet, par fixation de chlore, les lignines forment des chlorolignines solubles à froid dans des solutions alcalines. Le chlore se fixe principalement sur les chaînes latérales et sur les positions 5 et 6 des noyaux aromatiques [DUMON 82]. Les lignines des résineux sont plus difficiles à attaquer que celles des feuillus. En effet, pour les résineux 8 chloration sont nécessaires pour que le résidu soit blanc alors que 6 sont suffisantes pour les feuillus (le temps de contact de chaque chloration est de 9 min).

- L' α -cellulose (Norme ASTM D1103-60)

Après extraction des hémicelluloses par des solutions de soude de différentes concentrations, l'holocellulose donne la β -cellulose puis l' α -cellulose (Annexe II.A.).

Pour le bois rétifé (hêtre traité à 260°C) et pour les résineux (à partir d'holocellulose de pin et de douglas), il n'a pas été possible d'obtenir la β -cellulose car un gel s'est formé entre l'holocellulose et la solution de soude empêchant toute filtration. Nous avons alors centrifugé l'ensemble, cependant les lavages ont été très difficiles et la cellulose obtenue n'était pas pure.

- Les lignines de Klason (Norme ASTM D1106-56)

Les lignine de Klason correspondent au résidu insoluble dans l'acide sulfurique après hydrolyse acide de sciures de bois. Nous détaillerons cette méthode dans le § III.5..

- Les lignines dioxane

Les lignines dioxane sont assez proches des protolignines [MONTIES 80]. C'est la raison pour laquelle nous utiliserons ces lignines pour une étude en spectrométrie de masse.

Le dioxane est un bon solvant des lignines car il ne réagit pas avec celles-ci. Avec le dioxane seul, quelques carbohydrates et des fragments n'ayant pas de groupements méthoxyles apparaissent avec les lignines. L'utilisation d'un mélange dioxane-eau (Annexe II.A.) accroît le rendement en lignines par rapport au dioxane seul. De plus, le nombre de groupements méthoxyles des lignines isolées est plus important [ADLER 59].

II.2.2. Etude de l'influence de plusieurs paramètres sur la réification

Etant donné que plusieurs paramètres comme la vitesse de montée en température, la pression... ne peuvent être modifiés dans les fours précédemment décrits, nous avons étudié ces facteurs en thermogravimétrie couplée à la calorimétrie à l'aide d'un appareil TG-DSC 111 "Sétaram" (Annexe II.B.) sur des échantillons de hêtre (environ 20 mg de sciures sèches). Un fort balayage effectué avec le gaz expérimental purge le système pendant 10 min avant le chauffage afin d'éliminer toute trace d'air.

II.2.2.a. Facteurs liés au procédé

Température de traitement

Que ce soit en régime dynamique ou en régime isotherme, à chaque température de traitement, se produisent des réactions plus ou moins complètes de vaporisation, décomposition, condensation ... et nous pouvons observer sur les thermogrammes une perte de masse d'autant plus élevée que la température augmente. En analyse calorimétrique dynamique (vitesse de chauffe β : 5°C/min), nous observons pour nos échantillons de sciure de hêtre une endothermicité entre 50 et 150°C qui correspond en partie au départ de l'eau fortement adsorbée (bois préalablement séché à 100°C) (Fig. II.2.3.). Il faut fournir en plus de la chaleur de vaporisation de l'eau, une certaine quantité de chaleur pour rompre les liaisons avec le bois. Pour des teneurs en humidité faible, la chaleur nécessaire pour rompre les liaisons est très importante.

Après un palier, une exothermicité débute à 217°C due à la modification des lignines et des hémicelluloses.

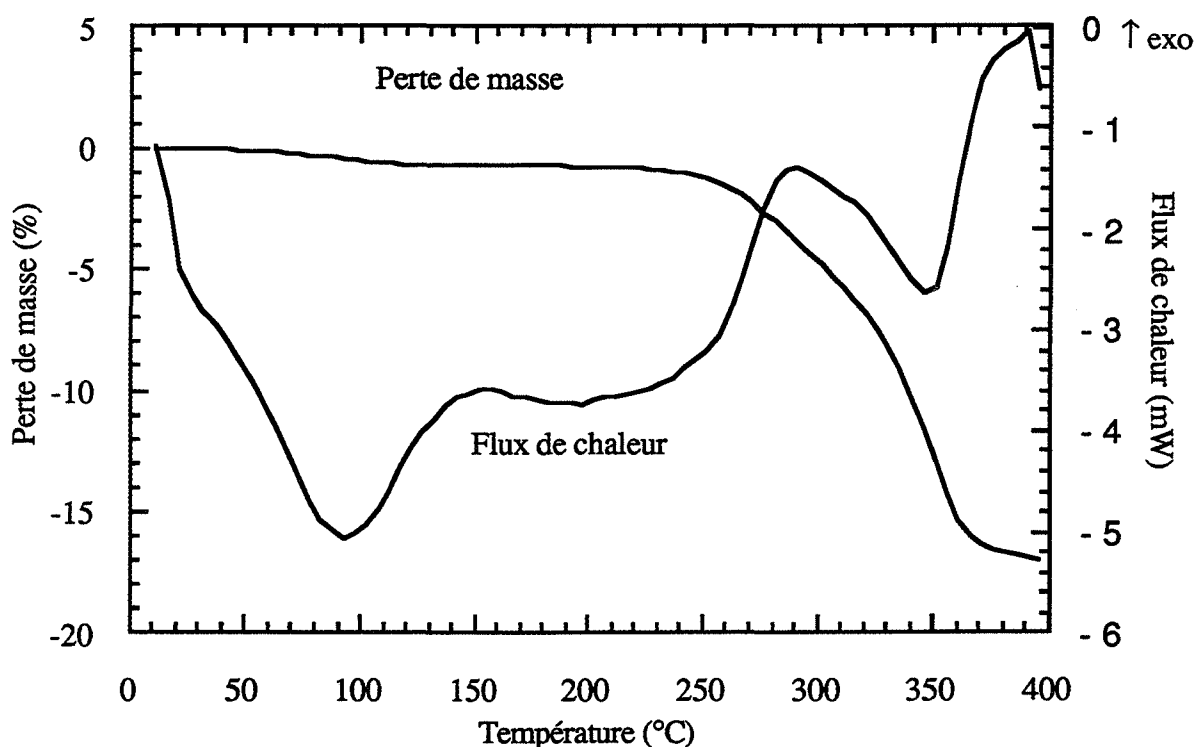


Fig. II.2.3.: Représentation de la perte de masse et des variations du flux de chaleur de sciures de hêtre au cours de la montée en température ($\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min}$)

L'évaporation des produits de dégradation de la cellulose donne un pic endothermique vers 350°C dans le cas du bois, alors que pour l' α -cellulose isolée, il est à 340°C . Ceci est dû à la structure du bois ou au procédé d'isolement de l' α -cellulose qui la fragilise.

Cette endothermicité est d'autant plus importante que la cellulose est cristalline car la production de lévoglucosane très endothermique est favorisée dans les régions cristallines. Lorsque la cristallinité de la cellulose diminue et que l'indice de cristallinité déterminé par diffraction des rayons X (Annexe III.C.) passe de 85 % à 52 % précédemment, le maximum d'endothermicité est déplacé de 318°C à 293°C .

Les thermogrammes de flux de chaleur obtenus par soustraction d'un blanc (deux cellules vides) à l'essai réalisé avec l'échantillon ne sont pas toujours reproductibles comparativement aux pertes de masse. Pour cette raison, nous ne mentionnerons pas toujours les résultats obtenus en calorimétrie différentielle.

Temps de séjour

Selon les vitesses des réactions, ces dernières seront plus ou moins complètes en fonction de la durée du traitement. Le temps de séjour est important notamment lorsque la vitesse de montée en température précédant un isotherme change.

Vitesse de montée en température

Lorsque la vitesse de montée en température augmente, les phénomènes sont déplacés vers les hautes températures et les pics sont moins bien résolus.

Si la durée du traitement est suffisamment longue, quelle que soit la vitesse de montée en température, la perte de masse totale est la même bien que la cinétique soit différente (Tableau II.2.2.).

Par ailleurs, cela ne signifie pas forcément que les matériaux obtenus soient identiques bien que LEU (75) annonce que pour une vitesse de chauffage inférieure à 160°C/min, le mécanisme de pyrolyse est indépendant de celle-ci.

	Vitesse de montée en température (°C/min)				
	2	5	10	20	30
	Perte de masse (%)				
Montée en température (30 à 250°C)	5,4	4,8	4,5	2,9	2,7
Isotherme (250°C)	6,6	7,3	7,6	8,4	8,6
Perte de masse totale (%)	12	12,1	12,1	11,3	11,3

Tableau II.2.2.: Pourcentage de perte de masse de sciures de bois de hêtre après 30 min d'isotherme à 250°C pour différentes vitesses de montée en température

Influence de l'atmosphère de réification

La pyrolyse ménagée est réalisée sous atmosphère inerte. L'azote est choisie pour sa chaleur spécifique (0,249 cal/g à 25°C) inférieure à celle de l'hélium (C_p : 1,24 cal/g à 25°C) et pour son faible coût comparativement à l'argon (C_p : 0,124 cal/g à 25°C).

Le balayage utilisé lors des différentes études est de 1l/h ($\approx 0,9$ bar). Lorsque celui-ci augmente, la perte de masse diminue et lorsqu'il est plus faible, voire inexistant, l'effet inverse est observé (Tableau II.2.3). Il semble donc que lorsque les gaz de réactions restent au-dessus de l'échantillon, ils catalysent légèrement le système.

Débit gaz (l/h)	Domaines de température de traitement (°C)		
	100-220	220-325	325-440
	Perte de masse (%)		
1,4	1,3	26,3	44,5
1	1,4	26,6	41,6
0,38	1,4	26,8	40,8
sans balayage	1,6	27,1	33,2

Tableau II.2.3.: Pourcentage de perte de masse de sciures de bois de pin au cours de la montée en température (5°C/min) pour différentes vitesses de balayage d'azote

Du gaz carbonique (CO₂) étant observé dans les dégagements gazeux, nous avons effectué un balayage de CO₂. Aucune différence n'est observée par rapport au balayage d'azote, indiquant que les réactions ne sont pas en équilibre avec le CO₂ (Fig. II.2.4.).

Lors d'un balayage d'oxygène, si le maximum de la vitesse de perte de masse des hémicelluloses (situé à 270°C) diffère peu de celui obtenu sous azote, par contre, la perte de masse commence plus tôt et plus rapidement. (Fig. II.2.4.). A plus haute température, le maximum de dégradation se situe à 298°C sous oxygène contre 350°C sous azote. Les effets exothermiques sont beaucoup plus importants sous oxygène que sous azote notamment vers 300-350°C (Tableau II.2.4.). En effet, le lévoglucosane, produit de dégradation de la cellulose, ne se transforme pas selon le même processus. Sous azote, l'évaporation des produits de décomposition du lévoglucosane est endothermique alors que sous oxygène la décomposition est exothermique.

L'oxygène empêche une polymérisation et les scissions de chaînes sont augmentées avec formation de produits volatils oxygénés [SHAFIZADEH 76].

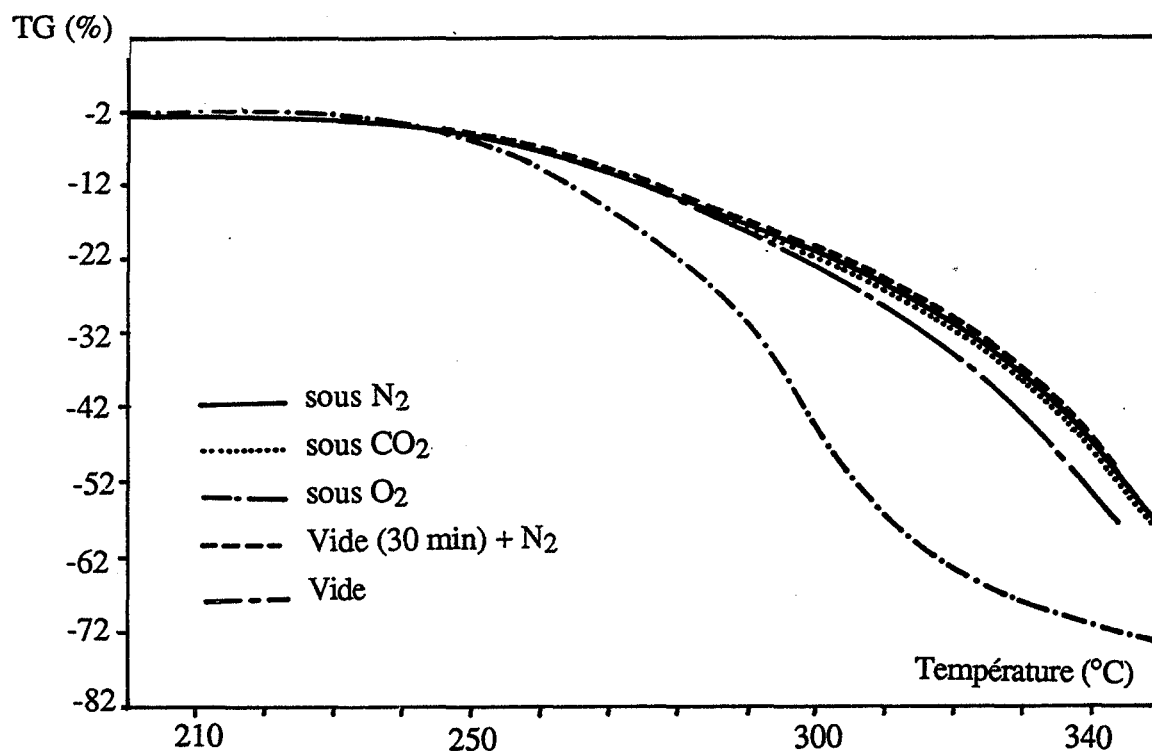


Fig.II.2.4.: Perte de masse de sciures de hêtre sous différentes atmosphères

Gaz de balayage	Zone de température (°C)	Enthalpie (cal/g)
N ₂	60 - 162	6
	221 - 259	- 0,9
	259 - 348	- 18,3
CO ₂	43 - 166	7,2
	228 - 251	- 0,8
	257 - 328	- 19,5
O ₂	79 - 167	4,9
	208 - 248,5	- 36,3
	248 - 270	- 97,3
	270 - 286	- 119,4
	289 - 362	- 1394

Tableau II 2.4 : Enthalpie de réaction en cal/g de sciures de bois de hêtre au cours de la montée en température (5°C/min).pour différents gaz de balayage

Est-il possible que de l'oxygène reste dans les pores du bois malgré la purge? Un dégazage avant l'introduction du balayage d'azote ne fait intervenir aucun changement (Fig. II.2.4.). Cependant il s'agit de sciure, le dégazage aurait peut-être plus d'importance avec un matériau massif.

Par contre, lorsque nous travaillons sous vide, la perte de masse est plus importante (Fig. II.2.4.). Deux explications sont possibles :

- échappement des gaz facilité
- pression dans le bois plus faible.

La présence de vapeur d'eau favorise la pyrolyse (Montage en Annexe II.B.).

Lorsque la pression de vapeur d'eau augmente, la perte de masse diminue ainsi que l'enthalpie de la vaporisation de l'eau du bois entre 20 et 160°C (Tableau II.2.5.). En effet, nous nous approchons du traitement sous pression de vapeur en autoclave qui hydrolyse les hémicelluloses.

Pression de vapeur d'eau (Torr)	Zone de température (°C)	Enthalpie (cal/g)	Perte de masse (%)
9	20 - 164	56	7,7
17	31 - 157	36,6	6

Tableau II 2.5.: Enthalpies et pertes de masse de sciures de bois de hêtre au cours de la montée en température (5°C/min) pour différentes pression de vapeur d'eau

Lorsque la pression augmente, moins de molécules d'eau sont évaporées du bois d'où une enthalpie de réaction due à la vaporisation et une perte de masse plus faibles.

Influence de la pression

Les essais sont faits en calorimétrie dont le montage est précisé en Annexe II.B.5. avec des petits cylindres de hêtre de 5 mm de diamètre et 9 mm de hauteur.

Quand la pression augmente, la température correspondant au maximum d'exothermicité est déplacé vers les hautes températures. La perte de masse diminue avec la pression alors que l'exothermicité augmente (Tableau II.2.6.). Cela est certainement dû à des réactions secondaires des gaz de réaction qui ne peuvent s'échapper sous la pression extérieure contrairement aux phénomènes obtenus sous vide. Lorsque la pression augmente, le rendement en charbon croît à haute température, ceci étant dû aux réactions secondaires [BEAUMONT 81].

	P = 20 bars	P = 8 bars	P = 2 bars
Zone de température pour l'exotherme (°C)	235 - 320	235 - 315	239 - 309
Température correspondant au maximum du pic exothermique (°C)	278,9	277,4	273,8
ΔH (cal/g)	26,6	24,4	21,5

Tableau II 2.6. : Influence de la pression sur l'exothermie des réactions produites au cours de la montée en température (5°C/min) pour des cylindres de bois de hêtre (5mm de diamètre, 9mm de hauteur)

Nous avons vu que les paramètres liés au procédé ont un rôle très important sur la pyrolyse ménagée. Nous fixons la vitesse de montée en température à 5°C/min et l'atmosphère gazeuse est de l'azote à pression atmosphérique avec un débit est de 1l/h. Ainsi nous pourrions étudier l'influence de la température et du temps de séjour avec l'essence du bois.

II.2.2.b. Facteurs liés au bois

Essence

Les résineux étudiés (pin et douglas) résistent un peu mieux à la température que les feuillus étudiés (hêtre et peuplier). Des différences de comportement apparaissent à l'intérieur même des groupes résineux et feuillus en fonction de la composition chimique du bois de l'essence. Nous étudierons l'influence de l'essence en troisième partie.

La charge

En TG-DSC, nous avons introduit des sciures de hêtre de masses comprises entre 2,97 mg et 16,65 mg et mesuré les variations de masse. Nous observons qu'à basse température (< 220°C) la perte de masse est plus élevée lorsque la charge est importante alors qu'au-dessus de 220°C, le phénomène inverse est observé. Ceci peut indiquer que lorsque la charge est importante, les transferts de chaleur créent un gradient de température entre le centre et la paroi

du creuset d'autant plus grand que la charge est importante. Cependant, les variations de masse étant faibles, les écarts sont peu importants.

Dans les fours semi-industriels, lorsque la charge augmente, nous sommes obligés d'allonger le temps de séjour pour que la durée de traitement effective à l'intérieur du matériau soit respectée et ceci pour des raisons de limite en apport de chaleur.

Taille des échantillons

Ces essais sont effectués à l'aide de la thermobalance TAG24 couplée à un spectromètre de masse (Annexe III.A) sur des sciures et des échantillons massifs (cylindres de diamètres 6 mm et 4 mm avec une hauteur de 10 mm) secs de hêtre. Plus le diamètre est important et plus la perte de masse à basse température est faible et déplacée vers les hautes températures (Tableau II.2.7).

	Diamètre 6 mm M = 198,6 mg		Diamètre 4 mm M = 86,4 mg		Sciures Diamètre < 500 μ M = 86,4 mg	
Montée en température	T (°C)	Δm (%)	T (°C)	Δm (%)	T (°C)	Δm (%)
	62-160	1,7	53-141	2	52-141	3,1
	206-250	2,2	203-250	2,4	203-250	2,5
Isotherme (250°C)	Tps(min)	Δm (%)	Tps(min)	Δm (%)	Tps(min)	Δm (%)
	15	12,7	15	12,5	15	12,3
	30	15,7	30	15,6	30	15,7
Δm total (%)	19,6		20		21,3	

Tableau II 2.7. : Pertes de masse (Δm) pour différentes tailles d'échantillons secs de hêtre au cours de la montée en température (T: domaine de température) et de l'isotherme à 250°C pour deux temps de séjour (Tps)

Nos résultats sont en accord avec ceux de MAA (73) qui montre que si les échantillons ont une taille supérieure à 1 mm, les phénomènes de transfert de chaleur ne peuvent plus être négligés.

La perte de masse varie surtout au niveau de la montée en température.

En ce qui concerne les gaz émis au cours du traitement thermique du hêtre, gaz carbonique et méthanol sont dégagés aux mêmes températures quel que soit le diamètre de l'échantillon (Annexe III.A.5.). Par contre, le dégagement de l'acide acétique est beaucoup plus tardif au niveau du plateau de l'isotherme lorsque le diamètre est grand (6 mm) (Annexe III.A.5.). L'eau est dégagée en deux étapes dont la deuxième est beaucoup plus importante pour un diamètre de 6 mm (Annexe III.A.5.). Ceci est dû à une résistance aux transferts de matière et à des réactions secondaires qui peuvent être privilégiées lorsque la taille de l'échantillon augmente.

L'humidité

Les échantillons sont maintenus en chambre climatisée (31°C - 76 % HR) et ont une humidité de 17 %. Les essais sont eux-aussi réalisés à l'aide de la thermobalance TAG24.

Lorsque nous comparons les résultats du tableau II.2.7 et ceux du tableau II.2.8, nous constatons que les pertes en eau des bois humides s'étendent vers les hautes températures.

	Diamètre 6 mm M = 198,6 mg		Diamètre 4 mm M = 86,4 mg		Sciures Diamètre < 500 µ M = 86,4 mg	
Montée en température	T (°C)	Δm (%)	T (°C)	Δm (%)	T (°C)	Δm (%)
	50-170	8,4	50-152	7	50-149	6,9
	218-250	1,9	207-250	2,2	211-250	2,4
Isotherme (250°C)	Tps(min)	Δm (%)	Tps(min)	Δm (%)	Tps(min)	Δm (%)
	15	11,6	15	11,8	15	11,9
			30	14,7	30	15,3
Δm total (%)	19,6		23,9		24,6	

Tableau II 2.8. : Pertes de masse (Δm) pour différentes tailles d'échantillons humides de hêtre (17 %) au cours de la montée en température (T: domaine de température) et de l'isotherme à 250°C pour deux temps de séjour (Tps)

La perte de masse est moins importante pour des échantillons humides après la vaporisation de l'eau, même si nous calculons les pertes de masse par rapport au poids sec.

Plusieurs explications sont possibles. Il semble que la perméabilité aux gaz soit plus faible pour les bois humides [WARD 86], ils sèchent donc moins vite. Le pourcentage des composés extractibles des bois humides est moins important que ceux des bois secs [SCHNEIDER 89] et si ceux-ci catalysent le système [CHOW 71], alors il est normal que les pertes de masse soient déplacées vers les hautes températures. La qualité des produits de pyrolyse est cependant indépendante de l'humidité ou de la taille des échantillons [BEAUMONT 81].

II.2.2.c. Conclusions

Les conditions opératoires sont déterminantes pour le produit final que l'on souhaite obtenir, que ce soient celles liées au procédé ou celles liées à l'échantillonnage.

En effet, température, temps de séjour, vitesse de chauffage, gaz de balayage, pression, essence, masse, taille et humidité des échantillons sont autant de paramètres dont il faut tenir compte.

Le balayage du réacteur par un gaz neutre comme l'azote est nécessaire. En effet, la présence d'oxygène est absolument exclue car la cellulose se dégrade très rapidement et le matériau perd ses propriétés mécaniques.

Lorsque le débit du gaz de balayage diminue, les gaz de réaction catalysent le système et lorsqu'ils ne peuvent s'échapper du matériau (échantillons massifs ou pression dans le réacteur), des réactions secondaires exothermiques sont générées.

Il semble que lorsque les échantillons de bois sont humides, les phénomènes sont retardés.

Pour nos prochaines études, nous fixons la vitesse de montée en température à 5°C/min et l'atmosphère gazeuse est de l'azote à pression atmosphérique dont le débit est de 1l/h. Nous prendrons toujours des sciures sèches de granulométrie inférieure à 500 microns. La masse des échantillons sera à peu près constante.

Ainsi nous pourrions étudier l'influence de la température et du temps de séjour avec l'essence du bois.

II.3. DÉTERMINATION DE CERTAINS PARAMÈTRES CINÉTIQUES DE LA DÉGRADATION DU BOIS ET DE SES CONSTITUANTS

Les cinétiques de dégradation du bois peuvent être étudiées en régime dynamique ou en régime isotherme bien que certains auteurs conseillent de travailler en isotherme [FAIRBRIDGE 78]. Nous allons dans un premier temps brièvement traiter les cinétiques du hêtre en régime dynamique. Nous essaierons d'approcher les mécanismes de dégradation dans une deuxième étude plus complète réalisée en régime isotherme sur le bois de hêtre et de ses différents constituants : lignines, hémicelluloses sous forme d'holocellulose, et α -cellulose. Nous pourrions voir les différences entre feuillus et résineux en analysant les cinétiques du hêtre et du pin.

La cinétique de dégradation du bois s'exprime couramment en fonction du degré d'avancement (CORDERO 89, VOVELLE 86):

$$d\alpha/dt = K (1 - \alpha)^n \quad (8)$$

où α est le degré d'avancement et est égal à $(M_0 - M)/(M_0 - M_f)$

M_0 : masse initiale de bois (g)

M : masse de bois au temps t (g)

M_f : masse finale de bois en fin de réaction (g)

n : ordre de la réaction

K : constante de vitesse dépendant de la température (s^{-1})

La loi d'Arrhénius est la forme la plus couramment retenue pour l'expression analytique de K :

$$K = k_0 \exp - E/RT \quad (11)$$

où k_0 : facteur préexponentiel (s^{-1})

E : énergie d'activation (J/mol)

R : constante des gaz parfaits (8,31 J/mol K^{-1})

T : température absolue (K)

Connaissant k_0 , E et n , l'intégration de (8) nous amène à l'expression analytique du degré d'avancement α en fonction du temps.

$$\text{Si } n = 1 \quad \alpha = 1 - e^{-Kt} \quad (12)$$

$$n \neq 1 \quad \alpha = 1 - [1 + K(n-1)t]^{1/1-n} \quad (13)$$

avec $K = k_0 \exp (-E/RT)$

II.3.1. Etude en régime dynamique

La détermination des paramètres cinétiques en régime dynamique peut se faire par différentes méthodes. VOVELLE (86) a étudié cinq techniques qu'il a appliqué à son mécanisme de dégradation en deux étapes pour une équation de perte de masse globale: FREEMAN-CARROLL, point maximum, méthode des rapports, COATS-REDFERN, BROIDO. Ces techniques sont explicitées en annexe II.C.. Il obtient des paramètres cinétiques très proches pour la cellulose (mécanisme en une étape) mais pour le bois, mécanisme en deux étapes (il calcule un facteur de conversion pour chaque étape), quelques variantes apparaissent. En effet, les trois techniques: Point maximum, BROIDO, COATS-REFFERN sont très dépendantes des masses initiales et finales prises pour le facteur de conversion, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres méthodes. Pour cette raison, nous ne choisirons pas ces trois techniques.

Pour l'étude thermogravimétrique, nous partons de l'équation (8) et utilisons la technique de FREEMAN et CAROLL.

Cette technique consiste à prendre le logarithme des deux membres de l'équation (8) et de les différencier par rapport au temps t ou à la température T en sachant que $T = \beta t$, l'expression suivante est obtenue:

$$\Delta \ln d\alpha/dt / \Delta \ln (1-\alpha) = n - (E/R) \Delta (1/T) / \Delta \ln (1-\alpha) \quad (14)$$

En traçant $\Delta \ln d\alpha/dt / \Delta \ln (1-\alpha)$ en fonction de $\Delta (1/T) / \Delta \ln (1-\alpha)$, la pente permet d'obtenir l'énergie d'activation et l'ordonnée à l'origine l'ordre de la réaction.

Les essais thermogravimétriques sont réalisés en thermobalance "Sétaram" TG-DSC111 sur quelques milligrammes de sciures de hêtre d'une granulométrie inférieure à 500 μm . La technique de FREEMAN et CAROLL nécessite une température uniforme dans l'échantillon, hypothèse que nous ferons puisque nous travaillons sur des sciures.

La montée en température va de 20 à 400°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

Nous avons réalisé un logiciel (langage: Pascal) qui permet d'obtenir les paramètres cinétiques n , E et k_0 . Les masses étant très faibles, il était impossible d'utiliser les données brutes des masses des courbes thermogravimétriques: un lissage a été réalisé (lissage Bézier). Nous avons étudié plusieurs cas :

- le premier consiste à travailler sur tout le domaine de température (20-400°C), avec pour masse initiale celle à 20°C et pour masse finale celle à 400°C,

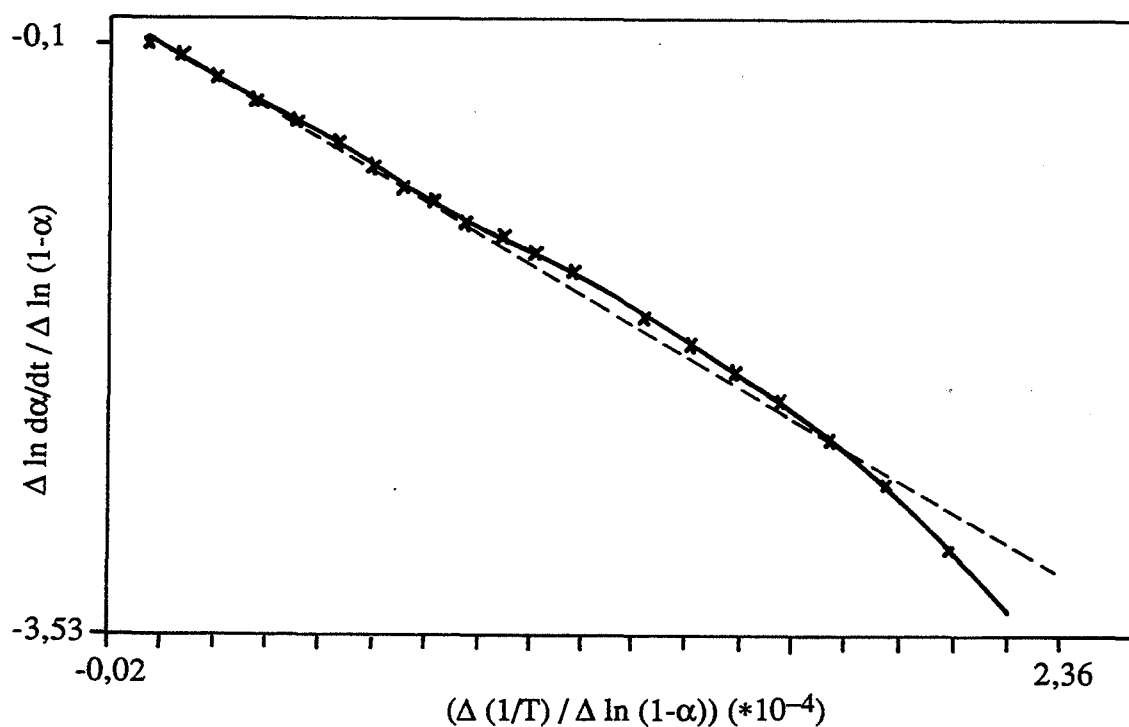


Fig. II.3.1. : Droite de régression de FREEMAN et CAROLL - Domaine de température: 230-260°C

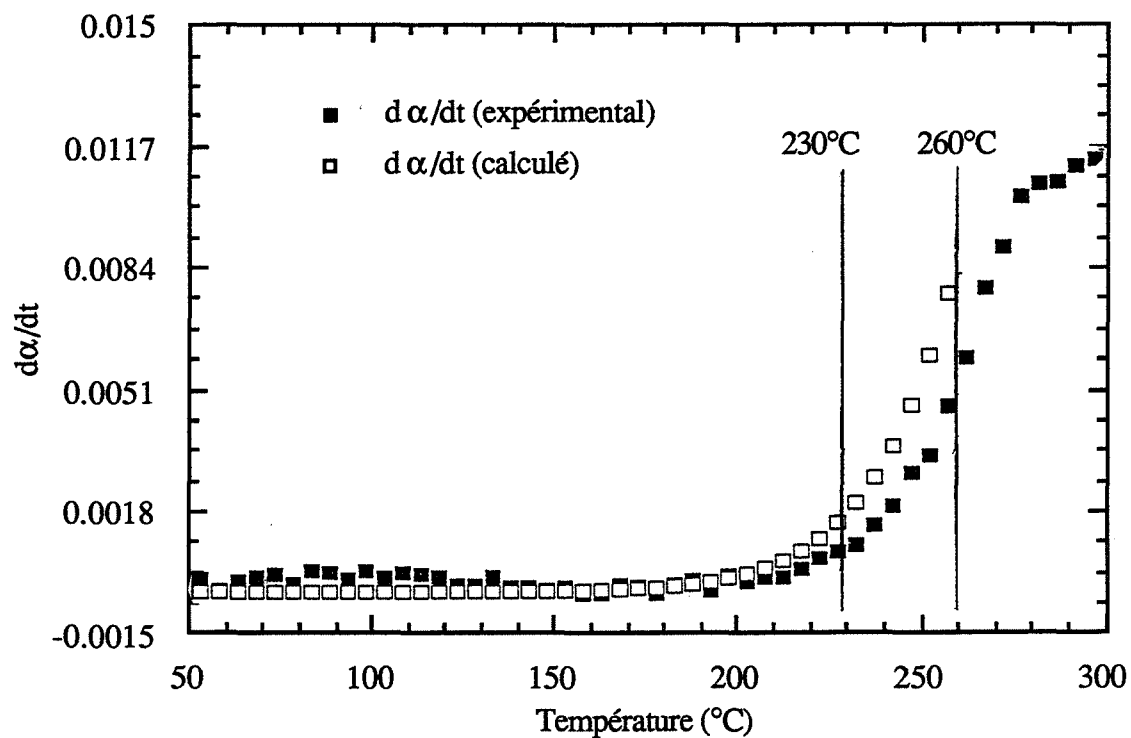


Fig. II.3.2. : Comparaison des courbes de vitesse de perte de masse expérimentale et calculée à partir des paramètres cinétiques obtenus par la méthode de Freeman et Carroll en fonction de la température

- le deuxième, à prendre des petits intervalles de température (T1 à T2) avec pour masse initiale la masse à T1 et pour masse finale celle à T2.

Dans le premier cas, en traçant $\Delta \ln d\alpha/dt / \Delta \ln (1-\alpha)$ en fonction de $\Delta (1/T) / \Delta \ln (1-\alpha)$, nous n'obtenons pas une droite indiquant que les mécanismes de décomposition varient avec le degré d'avancement.

Il est donc plus correct de travailler sur des petits intervalles de température bien que les meilleurs conditions soient en isotherme. Nous avons choisi la zone de dégradation des hémicelluloses entre 230 et 260°C. En traçant $\Delta \ln d\alpha/dt / \Delta \ln (1-\alpha)$ en fonction de $\Delta (1/T) / \Delta \ln (1-\alpha)$ (Fig. II.3.1.), nous obtenons les paramètres cinétiques suivants:

$$n = 0.01$$

$$E = 111 \text{ kJ/mol}$$

$$k_0 = 7,7 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$$

Ces valeurs peuvent varier si on se place à un faible ou fort taux de conversion. Dans la bibliographie (VOVELLE 86), les paramètres cinétiques sont plutôt calculés pour des degrés d'avancement proches de 1 d'où des ordres de réaction voisins de 1. Mais si nous conservons toute la courbe avec des degrés d'avancement compris entre 0 et 1, nous obtenons les valeurs précédemment énoncées.

Si nous introduisons ces paramètres calculés dans l'équation (13) et que nous dérivons par rapport au temps, nous pouvons comparer la vitesse de perte de masse expérimentale ($d\alpha/dt$ expérimental) avec celle calculée ($d\alpha/dt$ calculé). Les courbes ne se superposent pas exactement car les mécanismes changent avec les domaines de température mais cette méthode permet une bonne approximation (Fig. II.3.2.).

Une étude en isotherme s'impose cependant.

II.3.2. Etude en régime isotherme

II.3.2.a. Méthode

Les essais sont réalisés sur des sciures de bois de hêtre et de pin d'une granulométrie inférieure à 500 μm et sur les composés isolés des sciures de hêtre: holocellulose, α -cellulose et une étude comparée des lignines dioxane et de Klason.

Les études thermogravimétriques sont réalisées à l'aide de la même thermobalance qu'en dynamique mais la montée en température est beaucoup plus rapide, de l'ordre de 20°C/min

avant d'être en palier isotherme. En effet, la nécessité d'être sous balayage d'azote et ne possédant pas un sas nous empêche d'introduire les échantillons alors que l'appareil a déjà atteint le palier.

Pendant cette montée en température, il y a une légère perte de masse (environ 3% pour atteindre un palier à 250°C - cf. II.2.2.a.) que nous avons retranché dans nos calculs en prenant M_0 et $t = 0$ au début du palier de l'isotherme.

La durée de l'isotherme est de 30 min, durée pour laquelle la perte de masse est la plus importante mais elle n'est pas suffisante pour que la réaction soit complète et que toute la masse pouvant réagir ait réagi. Nous considérons cependant la masse finale après 30 min d'isotherme comme étant la masse infinie.

Cette étude nous permettra davantage de trouver certains mécanismes plutôt que de déterminer des paramètres cinétiques.

II.3.2.b. Le bois de hêtre

Vu la précision de la balance, la masse des échantillons introduits et étant donné que les pertes de masse sont très faibles (Fig. II.3.4.), il est impossible de calculer la dérivée du degré d'avancement α en fonction du temps pour les basses températures car nous obtenons trop de bruit.

Nous l'avons calculé pour le hêtre traité à 270°C. A partir de l'équation (8), en traçant $\ln d\alpha/dt$ en fonction de $-\ln(1-\alpha)$, nous obtenons une réaction d'ordre de 1,17 (Fig. II.3.3.). Nous constatons que l'ordre est proche de 1.

Pour le reste de l'étude, nous avons tracé directement $-\ln(1-\alpha)$ en fonction du temps pour vérifier si nous avons une réaction d'ordre 1 (la pente qui représente la constante de vitesse est une droite) ou plusieurs réactions d'ordre 1 en parallèle.

Le degré d'avancement α variant de 0 à 1 (1 est obtenu en fin d'isotherme), $-\ln(1-\alpha)$ va tendre vers l'infini quand t approche 30 min. Ainsi, nous avons déterminé la constante de vitesse K sur les 20 premières minutes (Fig. II.3.5. et Tableau II.3.1.).

Les réactions semblent bien être du premier ordre (Fig. II.3.5.). Contrairement à CORDERO (89), nous n'observons pas deux étapes à 240°C, par contre elles semblent exister à 270°C. La réactivité augmente surtout à 250 et 270°C. Si nous traçons le diagramme d'Arrhénius (Fig. II.3.6.) à partir de l'équation (11), nous observons deux mécanismes: l'un à basse

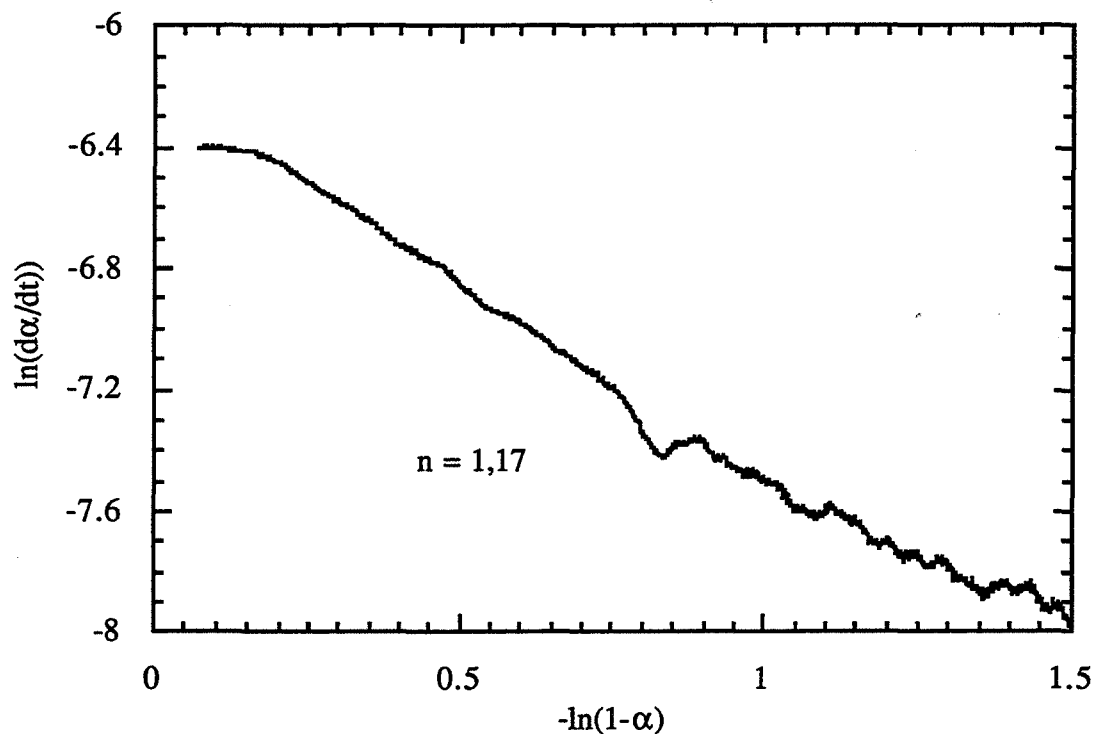


Fig. II.3.3. : Détermination de l'ordre de la réaction donné par la pente dans le cas du bois de hêtre traité à 270°C

Température d'isotherme (°C)	Perte de masse pour un temps de séjour de 30 min (%)	Constantes de vitesse K (*10 ⁻³ s ⁻¹)
190	0,4	0,9
210	0,9	1,09
230	2,8	1,08
240	5,4	1,1
250	8,7	1,21
270	15,4	1,62

Tableau II.3.1. : Pertes de masse et constantes de vitesse pour le bois de Hêtre

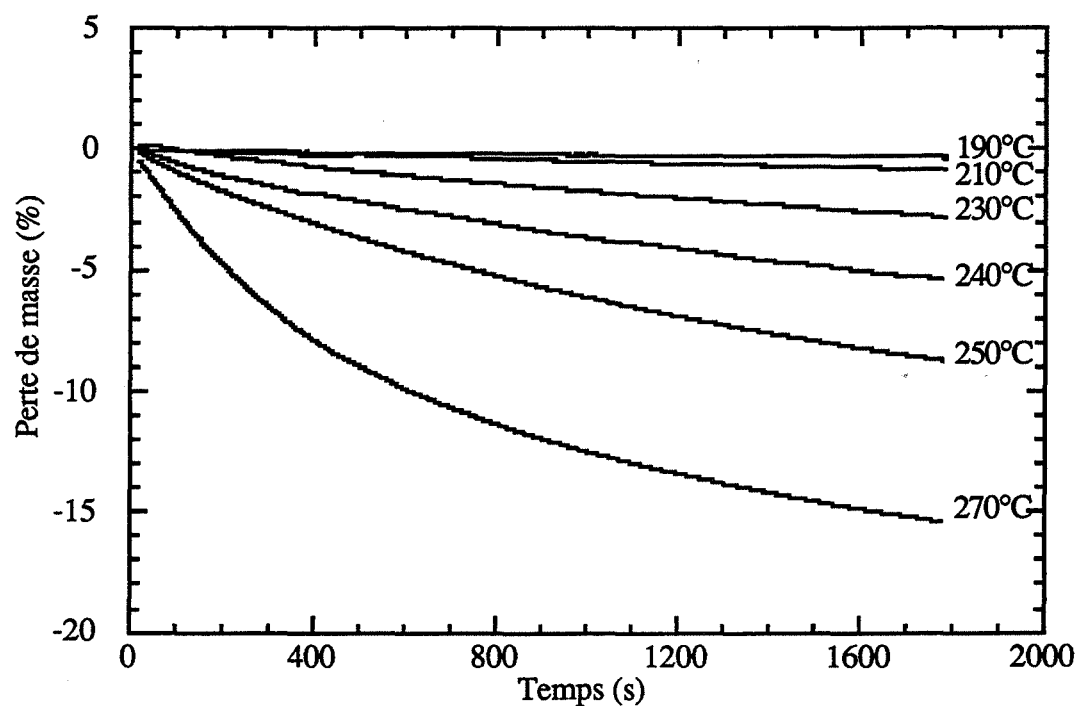


Fig. II.3.4. : Pertes de masse du bois de hêtre pour différentes températures d'isotherme

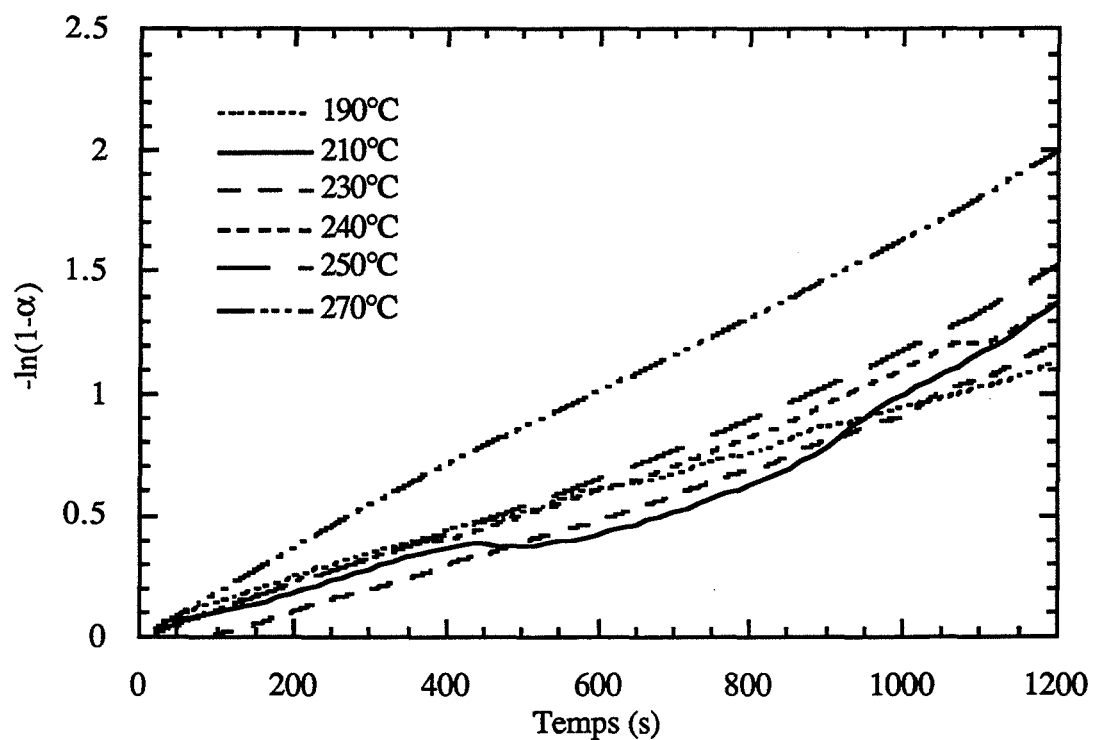


Fig. II.3.5. : Détermination des constantes de vitesse pour le bois de hêtre

température, entre 190 et 210°C, et l'autre entre 240 et 270°C séparés par une phase de transition.

L'étude des composés du bois nous renseignera sur ces étapes.

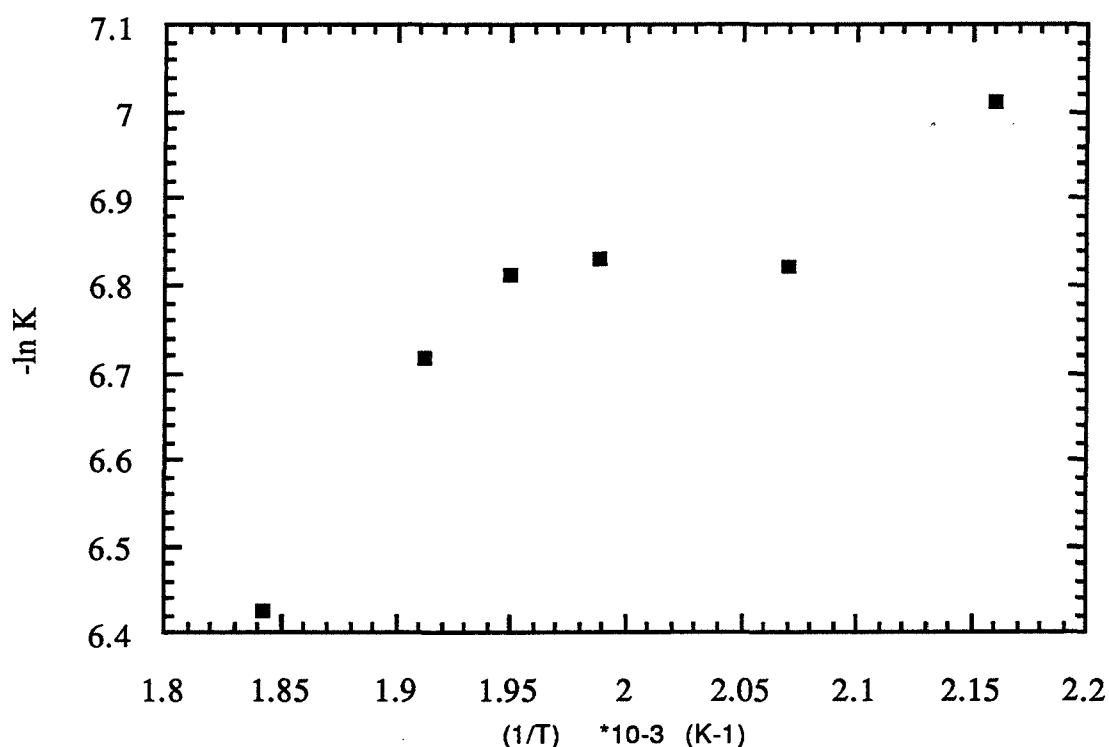


Fig. II.3.6. : Diagramme d'Arrhénius pour le bois de hêtre

II.3.2.c. Les constituants du bois de hêtre

Les cinétiques des composés isolés du bois ne sont certainement pas tout à fait celles qui se déroulent dans le matériau. Ceci est dû à la structure et aux liaisons intermoléculaires qui ont été détruites lors de leur isolement, mais ces études nous renseignent sur les réactivités relatives des différents constituants.

- L'holocellulose

L'holocellulose qui est constituée des hémicelluloses et de la cellulose est très réactive à 210 et 230°C (Fig. II.3.7. et Tableau II.3.2.).

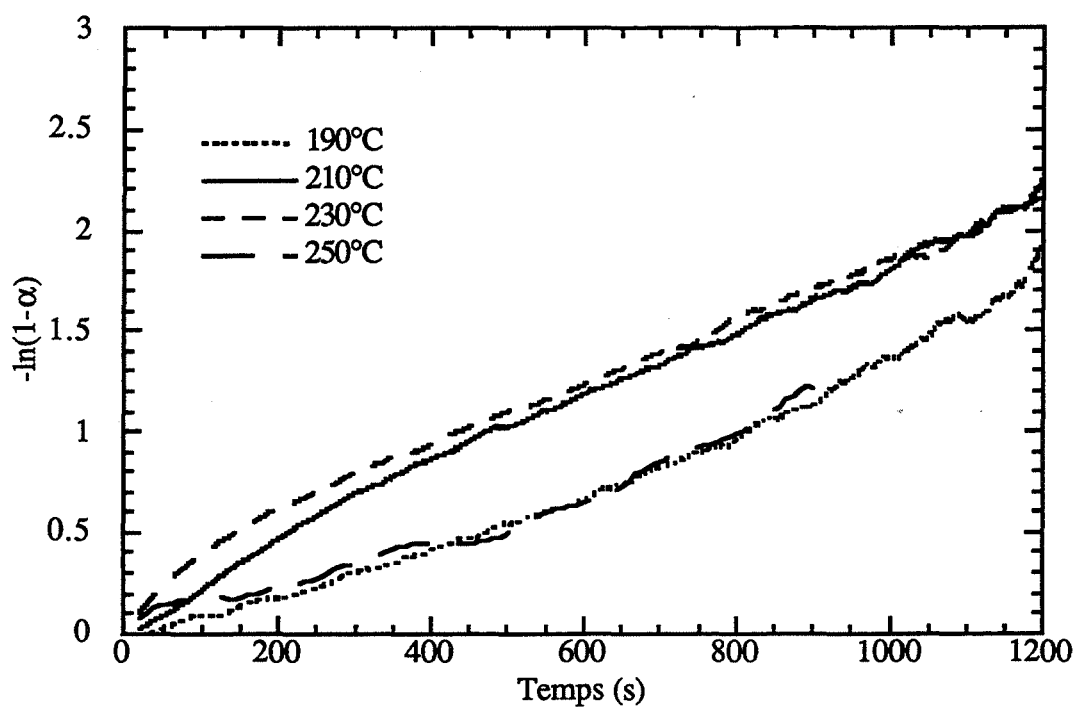


Fig. II.3.7. : Détermination des constantes de vitesse de l'holocellulose du bois de hêtre

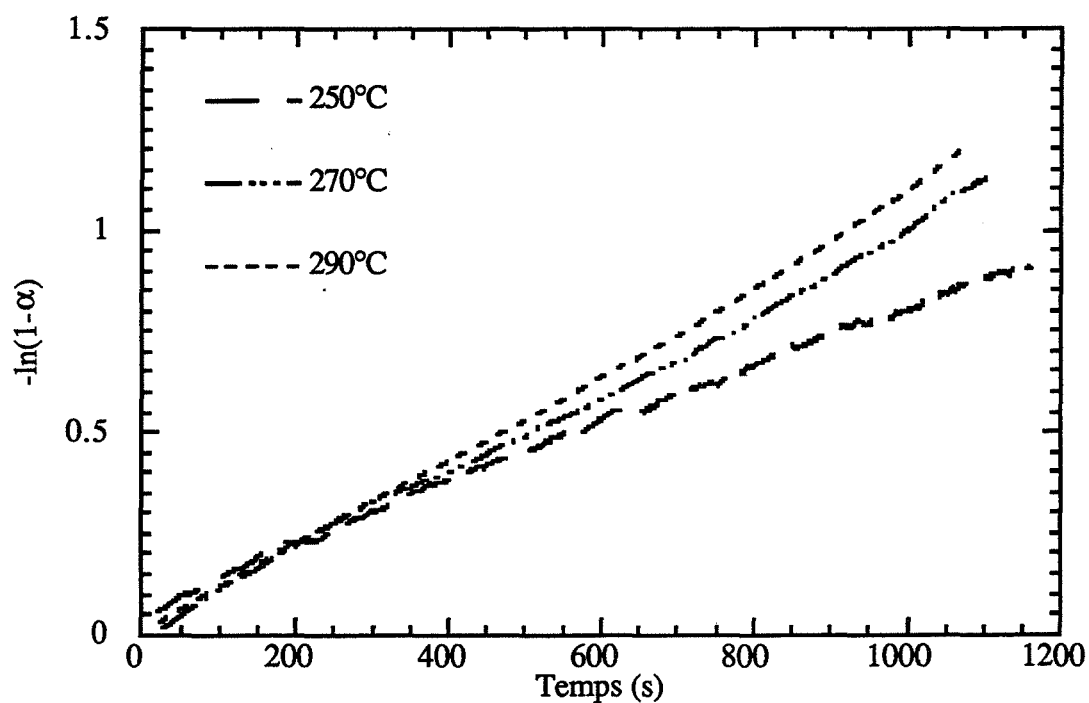


Fig. II.3.8. : Détermination des constantes de vitesse pour l' α -cellulose du hêtre

Ces températures correspondent au début de la décomposition des hémicelluloses. Nous pouvons, par ailleurs, observer à ces deux températures deux réactions en parallèle d'ordre 1. La constante de vitesse la plus élevée peut correspondre à des hémicelluloses plus réactives que d'autres ayant alors une constante de vitesse plus faible (Tableau II.3.2.). En effet, à 250°C, nous n'observons qu'une pente correspondant à une constante de vitesse ce qui signifie que la cellulose n'est pas encore attaquée.

Température de l'isotherme (°C)	Perte de masse pour un temps de séjour de 30 min (%)	Temps (s)	Constante de vitesse (* 10 ⁻³ s ⁻¹)
190	1,3	0 à 1200	1,3
210	2,7	0 à 500 500 à 1200	2,2 1,7
230	4	0 à 300 300 à 1200	2,4 1,5
250	13,6	0 à 1200	1,3

Tableau II.3.2. : Pertes de masse et constantes de vitesse pour l'holocellulose du bois de hêtre

- L' α -cellulose

L' α -cellulose possède deux constantes de vitesse à 250 et 270°C, alors qu'elle n'en a plus qu'une à 290°C. Cela signifie que des hémicelluloses n'ont pas été éliminées lors de l'isolement de l' α -cellulose et que les hémicelluloses ont toutes été décomposées à 290°C.

L' α -cellulose commence à être réellement attaquée à 270°C alors que sa constante de vitesse augmente à cette température.

Température de l'isotherme (°C)	Perte de masse pour un temps de séjour de 30 min (%)	Temps (s)	Constante de vitesse (* 10 ⁻³ s ⁻¹)
250	2,7	0 à 200 200 à 1200	0,9 0,7
270	5,9	0 à 400 400 à 1200	1,1 1
290	19,6	0 à 1200	1,1

Tableau II.3.3. : Pertes de masse et constantes de vitesse pour l' α -cellulose du bois de hêtre

- Les lignines

Lignine de Klason et lignine dioxane du bois de hêtre ont des pertes de masse voisines à 190°C mais pour des températures de traitement plus élevées (210, 230 et 250°C), la lignine dioxane est beaucoup plus fragile (Fig. II.3.9. et Fig. II.3.11.). Lors de l'obtention des lignines de Klason, l'acide sulfurique agit à la fois par hydrolyse et condensation, et des produits insolubles se forment à partir de carbohydrates. En effet, des aldéhydes provenant de l'hydrolyse des hydrates de carbone se condensent avec les lignines ainsi que des phénols [DOREE 49]. Ainsi, les lignines de Klason sont qualitativement différentes des protolignines et moins fragiles que les lignines dioxane du fait de ces condensations. Les lignines dioxane sont souvent considérées comme représentatives des protolignines des bois [MONTIES 80] d'où leur utilisation en spectrométrie de masse dans la troisième partie.

La lignine dioxane est surtout réactive à 210 et 230°C (Fig. II.3.9.-Tableau II.3.4.). Nous pouvons observer deux réactions en parallèle d'ordre 1 (l'ordre déterminé à 270°C est de 1,2). Il est possible que la lignine dioxane ne soit pas pure et possède quelques carbohydrates résiduels. Elle peut aussi se dégrader en plusieurs phases.

Température de l'isotherme (°C)	Perte de masse pour un temps de séjour de 30 min (%)	Temps (s)	Constante de vitesse (*10 ⁻³ s ⁻¹)
190	1,9	0 à 1200	1,4
210	3,1	0 à 200	2,1
		200 à 1200	1,49
230	4,6	0 à 200	2,3
		200 à 1200	1,51
250	6,9	0 à 200	1,9
		400 à 1200	1,3
270	9,4	0 à 1200	1,4

Tableau II.3.4. : Pertes de masse et constantes de vitesse pour la lignine dioxane du bois de hêtre

Malgré des pertes de masse plus faibles que pour la lignine dioxane, la lignine de Klason semble très réactive (Fig. II.3.12.-Tableau II.3.5.). Pour toutes les températures isothermes, deux pentes peuvent être observées. Elles peuvent correspondre à deux réactions de dégradation des insolubles dans l'acide.

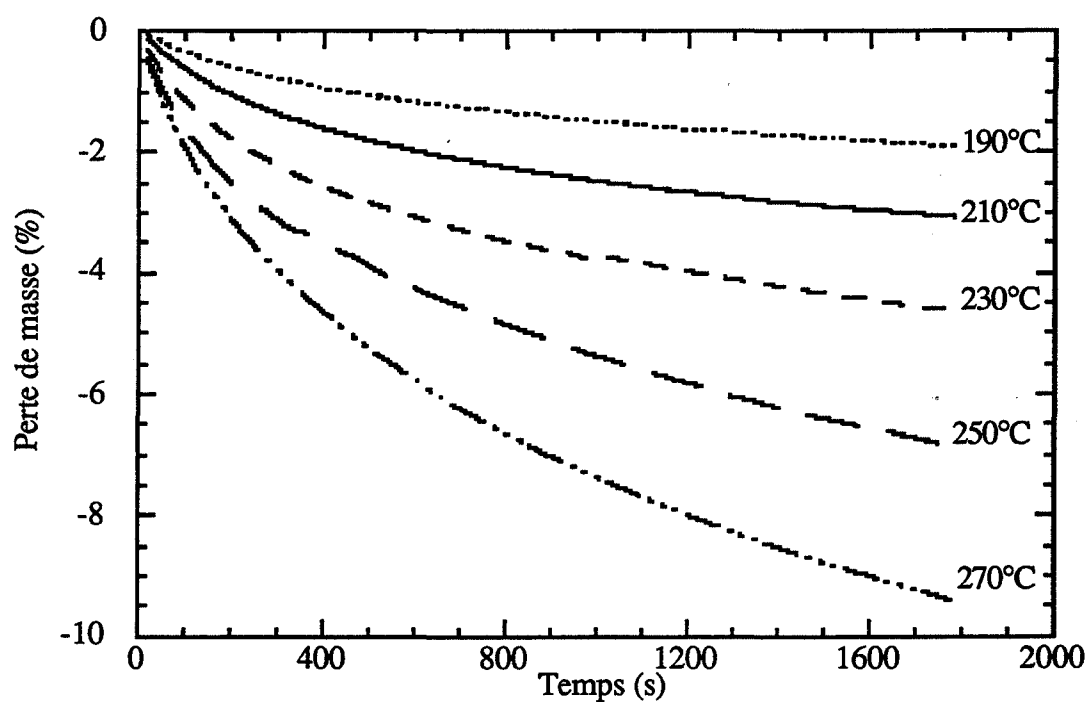


Fig. II.3.9. : Pertes de masse de la lignine dioxane du bois de hêtre pour différentes températures d'isotherme

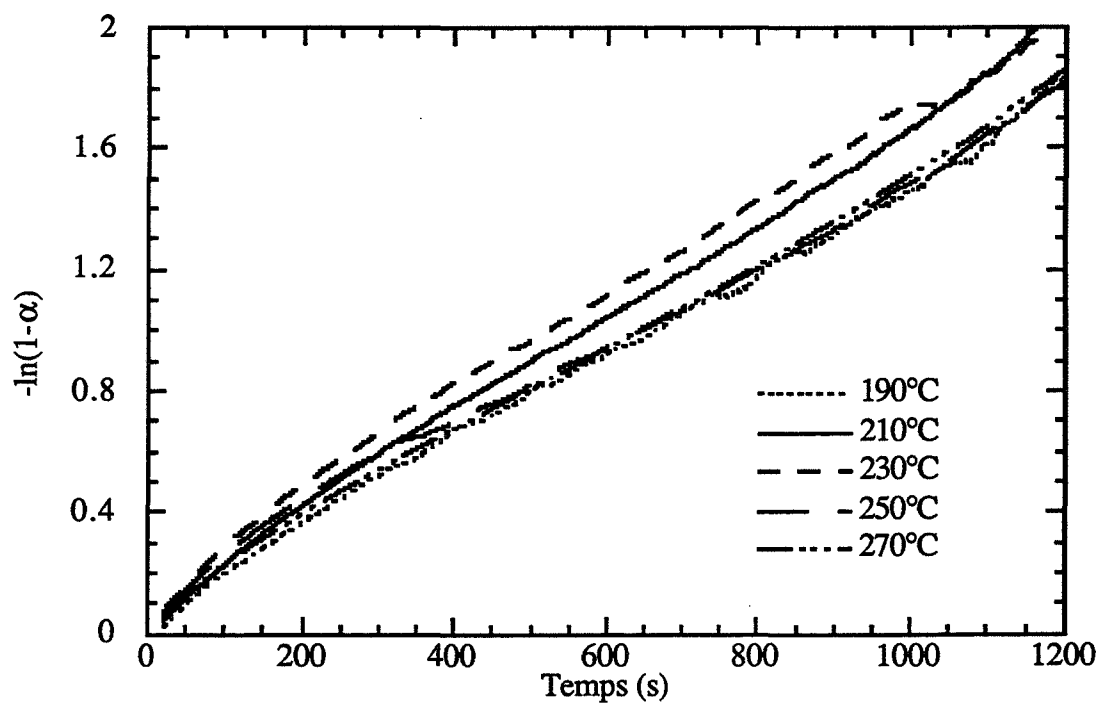


Fig. II.3.10. : Détermination des constantes de vitesse pour la lignine dioxane du bois de hêtre

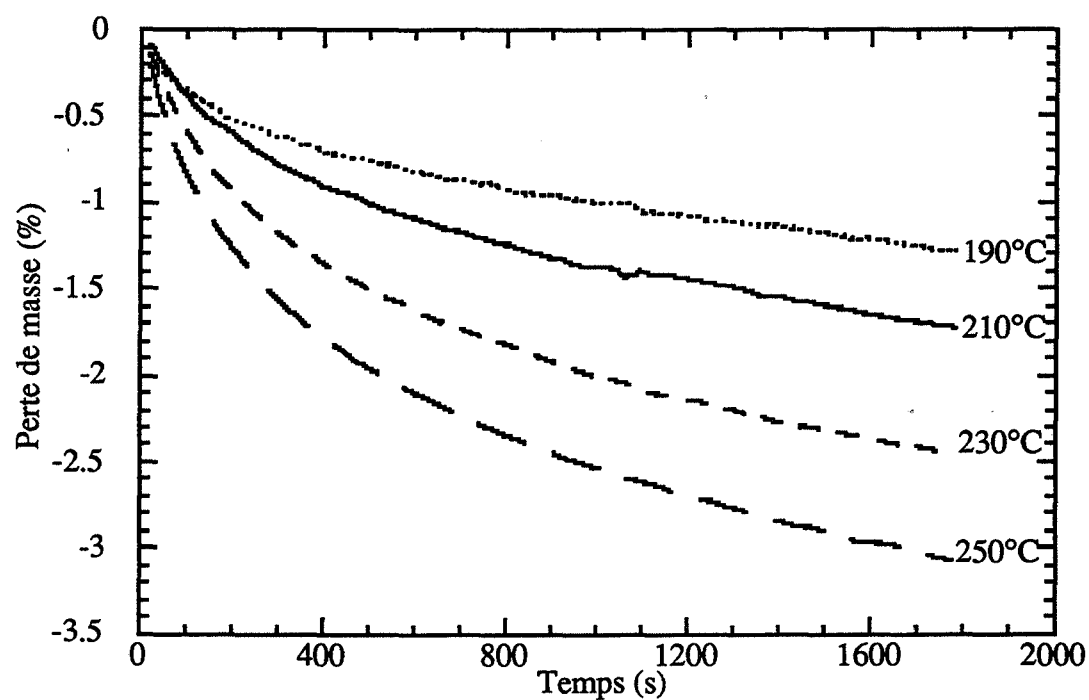


Fig. II.3.11. : Pertes de masse de la lignine de Klason du bois de hêtre pour différentes températures d'isotherme

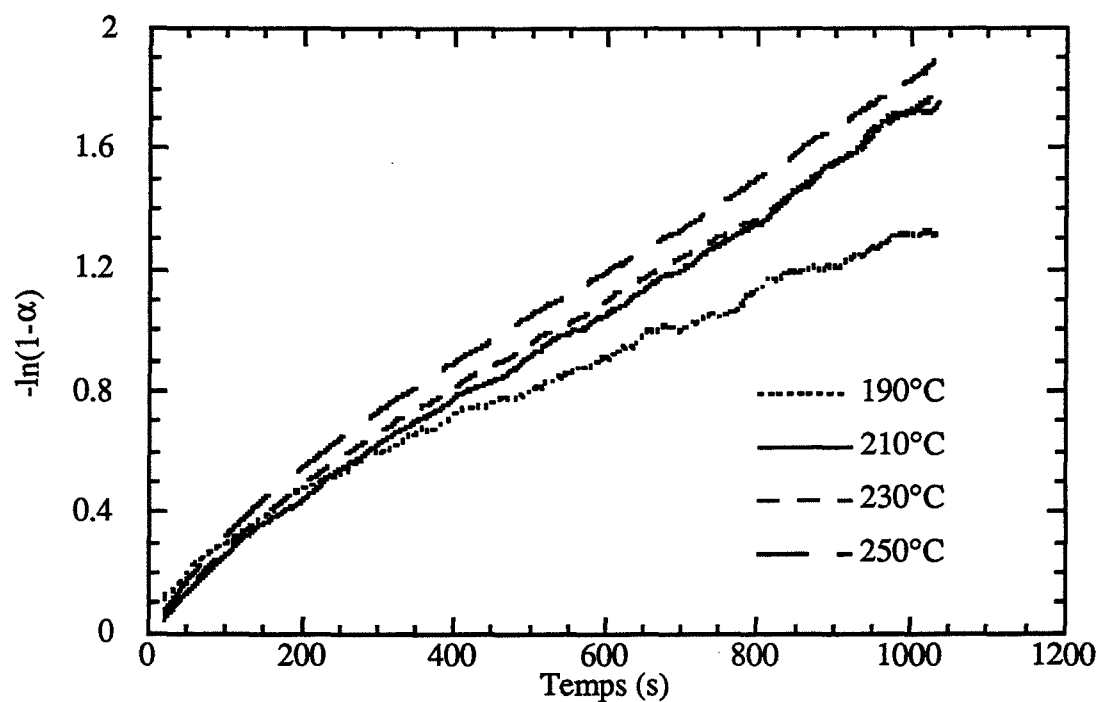


Fig. II.3.12. : Détermination des constantes de vitesse pour la lignine de Klason du bois de hêtre

Contrairement à la lignine dioxane, elle est plus réactive à 250°C qu'à 210 et 230°C.

Température de l'isotherme (°C)	Perte de masse pour un temps de séjour de 30 min (%)	Temps (s)	Constante de vitesse (*10 ⁻³ s ⁻¹)
190	1,3	0 à 200	1,9
		200 à 1200	1
210	1,7	0 à 200	2,5
		200 à 1200	1,5
230	2,5	0 à 200	2,5
		200 à 1200	1,5
250	3,1	0 à 200	2,9
		200 à 1200	1,5

Tableau II.3.5. : Pertes de masse et constantes de vitesse pour la lignine de Klason du bois de hêtre

II.3.2.d. Le bois de pin

Le bois de pin perd davantage en masse que celui de hêtre pour les basses températures de traitement (190, 210 et 230°C), alors que ce phénomène s'inverse pour des températures supérieures ou égales à 250°C (Fig. II.3.13.-Tableau II.3.6.). Les études de la troisième partie sur les transformations chimiques du bois au cours du traitement thermique nous permettront d'expliquer ce phénomène.

Pour le pin comme pour le hêtre, il est correct d'appliquer un ordre 1 aux réactions qui se produisent. En effet, l'ordre de réaction déterminé pour une isotherme à 270°C est de 1,2 (Fig. II.3.14.).

La réactivité du pin est plus forte pour les basses températures que celle du hêtre et cette dernière n'évolue pratiquement pas lorsque la température de traitement augmente (Fig. II.3.15.-Tableau II.3.6.). A 270°C, la réactivité du pin devient plus faible que celle du hêtre.

Nous pouvons observer à partir du diagramme d'Arrhénius (Fig. II.3.16.) deux mécanismes de dégradation du bois de pin: l'un à basse température entre 190 et 230°C, et l'autre à plus haute température entre 230 et 270°C.

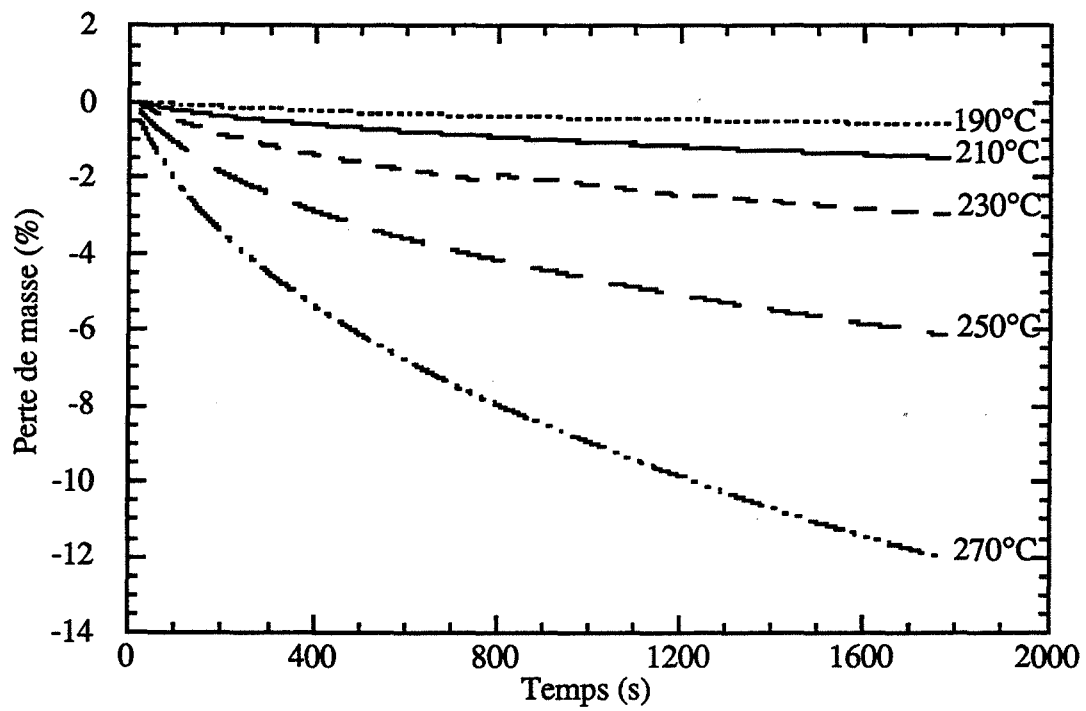


Fig. II.3.13. : Pertes de masse du bois de pin pour différentes températures d'isotherme

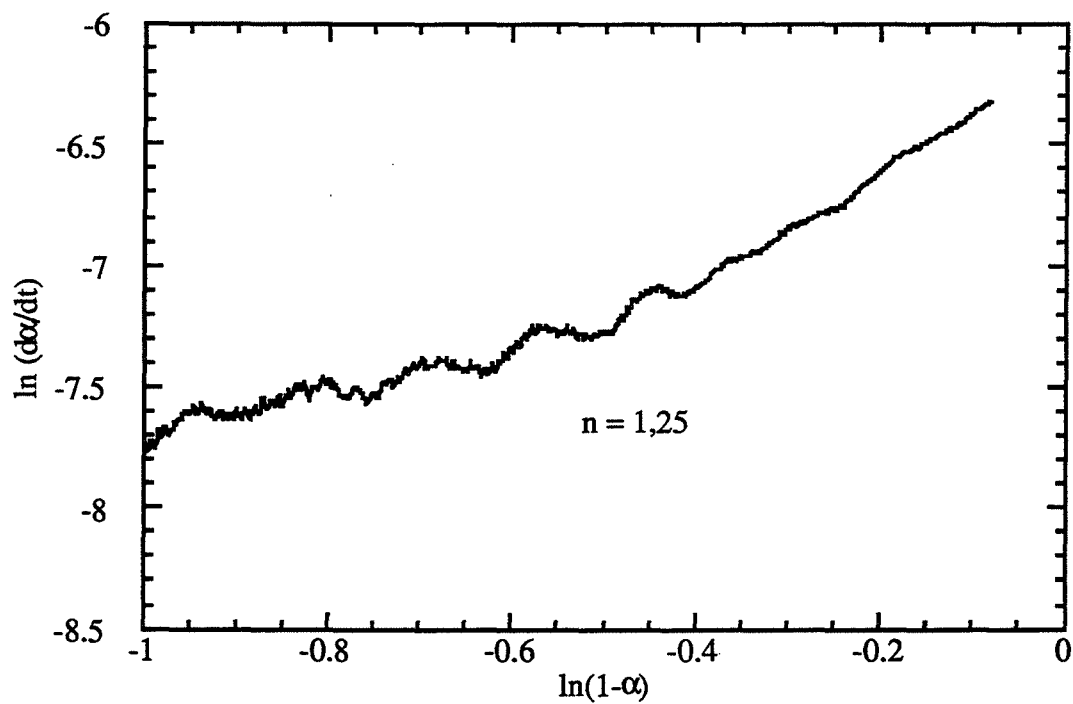


Fig. II.3.14. : Détermination de l'ordre de la réaction

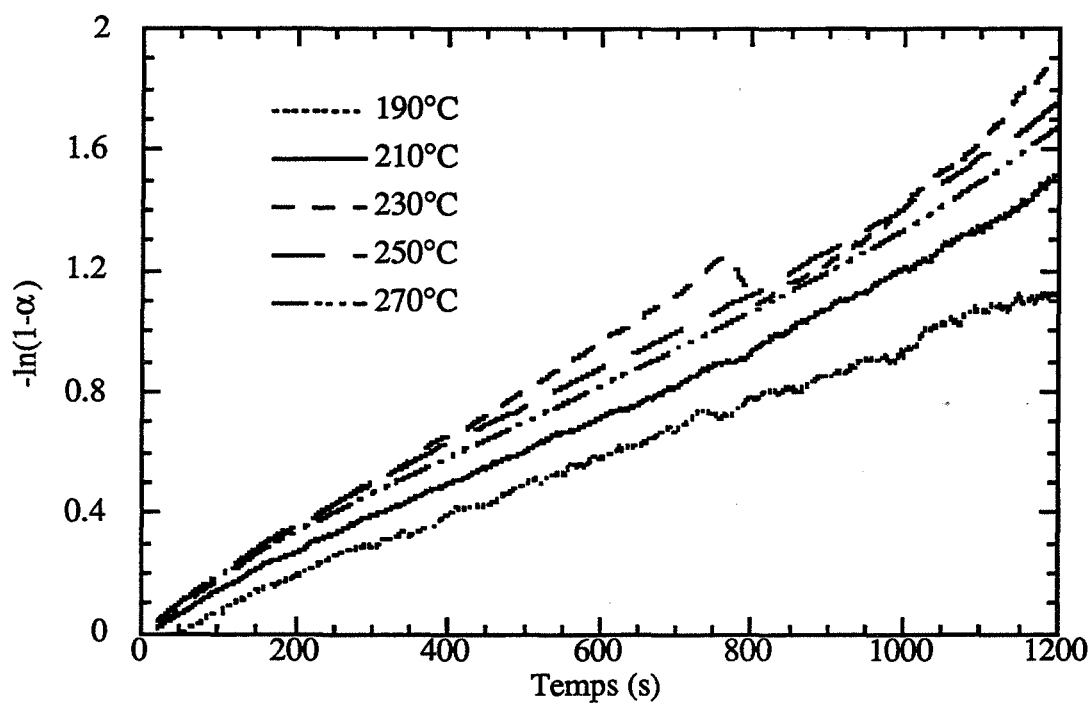


Fig. II.3.15. : Détermination des constantes de vitesse pour le bois de pin

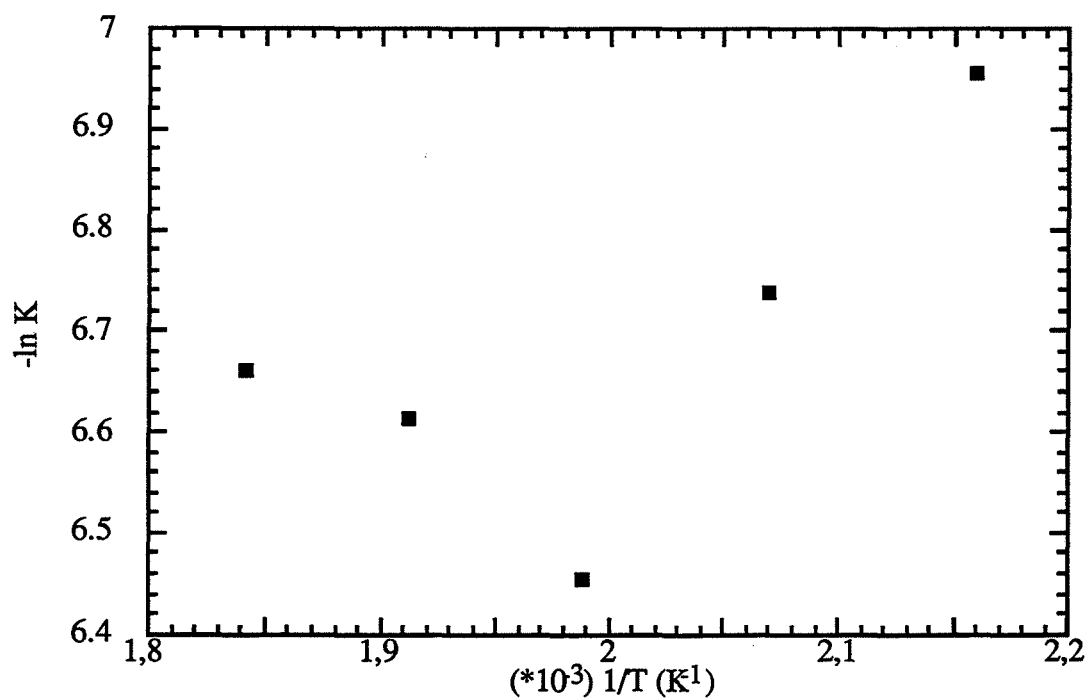


Fig. II.3.16. : Diagramme d'Arrhénius du bois de pin

Température de l'isotherme (°C)	Perte de masse pour un temps de séjour de 30 min (%)	Constante de vitesse (*10 ⁻³ s ⁻¹)
190	0,6	0,9
210	1,5	1,2
230	3	1,6
250	6,1	1,3
270	12	1,3

Tableau II.3.6. : Pertes de masse et constantes de vitesse pour le bois de pin

II.3.2.e. Conclusion

A basse température (190-230°C), le pin perd davantage en masse que le hêtre et sa réactivité est plus importante. Les pertes de masse relatives entre les différentes essences obtenues lors de la réтификаction de nos matériaux massifs dans le four "Lévêque" sont ainsi confirmées (Tableau II.2.1.). Elles nous laissent par ailleurs supposer que les résineux sont plus fragiles que les feuillus à basse température alors que l'inverse est observé à des températures supérieures à 240-250°C. Les études sur les transformations chimiques au cours du traitement thermique nous permettront d'expliquer ces phénomènes dans la troisième partie.

Que ce soit pour le hêtre ou le pin, l'ordre de réaction est voisin de 1. Pour ces deux essences, deux mécanismes de dégradation peuvent être observés: l'un à basse température (190-220°C pour le hêtre et 190-230°C pour le pin) et l'autre à plus haute température (240-270°C pour le hêtre et 230-270°C pour le pin). Les diagrammes d'Arrhénius sont inversés, nous essaierons d'apporter des éléments de réponse par la suite.

A 210 et 230°C, les hémicelluloses du hêtre sont très réactives; c'est aussi le cas pour la lignine dioxane. Leur réactivité est supérieure à celle du bois de hêtre indiquant l'importance de la structure et des liaisons intermoléculaires dans le matériau.

II.4. ÉVOLUTION DES PARAMÈTRES THERMIQUES DU BOIS AVEC LA TEMPÉRATURE DE TRAITEMENT

Les transferts thermiques dans le bois massif sont intéressants à maîtriser pour contrôler le procédé de traitement. Pour une bûche, ils peuvent être décrits en coordonnées cylindriques par l'équation indéfinie de la chaleur. Nous nous limitons à une couronne cylindrique de hauteur dz limitée entre les rayons r et $(r+dr)$, et dans cette couronne à l'élément compris entre les méridiens θ et $\theta+d\theta$.

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\lambda}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) - c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = -P \quad (15)$$

P : quantité de chaleur apparue par unité de volume et de temps (transformations internes) (W/m^3)

T : température (K)

t : temps (s)

λ : conductivité thermique (W/mK)

c : capacité thermique massique (J/kgK)

ρ : densité (kg/m^3)

Il est ainsi nécessaire de connaître les capacité et conductivité thermiques du bois. Cette équation est simplifiée et ne tient pas compte de l'état du matériau bois (humidité...).

II.4.1. La capacité thermique

Lors d'un traitement thermique en atmosphère inerte, les capacités thermiques ou chaleurs spécifiques du bois naturel ou du bois rétifé évoluent. Le but de cette étude est de connaître ces capacités calorifiques, ainsi que d'analyser les transitions vitreuses des bois naturels et traités.

II.4.1.a. Rappels

La chaleur spécifique C_p est une caractéristique propre du matériau. C'est la quantité de chaleur Q nécessaire pour augmenter la température de m grammes de T_1 à T_2 . Elle est définie comme suit:

$$C_p = Q / (m (T_2 - T_1)) \quad (16)$$

Une évolution de celle-ci avec la température correspond à un changement physique du matériau et se traduit par un changement de pente de la courbe de flux de chaleur. Il faut alors que le matériau ne subisse aucune réaction chimique.

La chaleur spécifique du bois anhydre à une température T (en °C) peut être donnée par l'équation suivante de Dunlap (12):

$$C_p = 0,266 + 0,00116 T \quad (\text{cal/g}^\circ\text{C}) \quad (17)$$

La chaleur spécifique moyenne \bar{C} entre T_1 et T_2 est exprimée par l'équation :

$$\bar{C} = \frac{1}{(T_2 - T_1)} \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (18)$$

Dunlap (12) a trouvé expérimentalement une chaleur spécifique moyenne égale à 0,324 pour 20 espèces entre 0 et 106°C. Les maximum et minimum se situent entre 0,337 et 0,317. Cette valeur moyenne est indépendante de l'espèce et de la densité.

Par contre, la chaleur spécifique varie considérablement avec le pourcentage d'humidité. En négligeant la chaleur spécifique de la phase gazeuse contenue dans le bois et l'accroissement apparent de chaleur spécifique de l'eau adsorbée, on admet généralement qu'elle suit l'équation suivante:

$$C_{ph} = (H * C_p \text{ eau} + C_p \text{ bois}) / (1+H) \quad (19)$$

C_{ph} : chaleur spécifique du bois humide

C_p bois: chaleur spécifique du bois anhydre

C_p eau: chaleur spécifique de l'eau

H : humidité du bois

La température à laquelle intervient une brusque variation de la chaleur spécifique est appelée température de transition vitreuse ou température de ramollissement. En dessous de cette température, le matériau est dur et cassant: il est dans son état vitreux. Au-dessus, il se déforme beaucoup plus sous contrainte et présente un caractère plastique: c'est l'état caoutchouteux. Le phénomène de transition vitreuse correspond à des modifications des degrés de liberté dans les mouvements des chaînes macromoléculaires situées dans les parties amorphes du matériau. Les transitions vitreuses du bois étudiées par quelques auteurs sont données dans le tableau II.4.1..

Auteurs	Composés	Transition vitreuse (°C)	Remarques
CHOW (71b)	Bois bois durs et tendres	180 maximum à 380C	
NORDIN (73)	Cellulose Cellulose amorphe	230	
BACK (82)	Hémicelluloses hémicelluloses	150-220	variations dues à la composition chimique et à la configuration
GORING (63) TANG (68) BACK (82) HATAKEYAMA (82) IRVINE (84) GLASSER (84) LAPIERRE (86)	Lignines lignines différentes origines lignines natives lignines dioxane lignines de bois moulu (eucalyptus) lignine Kraft pin lignines de pin maritime lignines de peuplier	134-193 205 127-147 137 167 177-197 152-177	masqué par évaporation d'eau 57-207°C Tg augmente quand plusieurs chauffés Tg diminue quand plusieurs chauffés

Tableau II.4.1. : Transitions vitreuses du bois et de quelques uns de ses constituants

II.4.1.b. Méthodes utilisées

La méthode classique de détermination de la chaleur spécifique par calorimétrie différentielle (D.S.C.) utilise la programmation continue de la température et exploite la différence d'amplitude du signal calorimétrique entre deux essais: l'un avec l'échantillon de bois et l'autre à vide (blanc).

La capacité calorimétrique à pression constante est: $C_p = (\delta H_i / \delta T)_p$ (20)

En différenciant par rapport au temps: $C_p = (\delta H_i / \delta t)_p / (\delta T / \delta t)_p$ (21)

$(\delta H_i / \delta t)_p$ est caractérisé par le signal calorimétrique converti en puissance thermique grâce à la courbe d'étalonnage du D.S.C..

$(\delta T / \delta t)_p$ est la vitesse de programmation de température.

Expérimentalement, la chaleur spécifique est égale à:

$$C_p = (\text{Signal calorimétrique}) / (\text{Etalonnage} * \text{Vitesse de programmation}) \quad (22)$$

Il est bon de choisir une vitesse de programmation pas trop élevée (2 à 3 °C/min) afin d'avoir un bon équilibre thermique au sein de l'échantillon.

Une autre méthode de détermination de la chaleur spécifique est basée sur l'intégration de l'effet thermique correspondant à l'échauffement de l'échantillon pour un incrément de température déterminé.

$$\int_{t_0}^{t_n} \left(\frac{\partial H_i}{\partial t} \right)_P dt = C_p * \int_{t_0}^{t_n} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_P dt \quad (23)$$

Le premier terme représente la chaleur mise en jeu entre les temps t_0 et t_n et est caractérisé par la surface du créneau enregistré. Le deuxième terme représente la variation de température entre t_0 et t_n .

Expérimentalement, la chaleur spécifique est égale à:

$$C_p = (\text{Surface}) / (\text{Etalonnage} * \Delta T) \quad (24)$$

II.4.1.c. Matériels et procédures

Appareillage et procédure

L'appareil utilisé est un calorimètre différentiel D.S.C. 111 Sétaram.

Un premier essai est réalisé avec deux creusets aluminium vides pour déterminer le blanc puis un deuxième avec un creuset vide en référence et l'échantillon dont on veut connaître la chaleur spécifique dans la cellule de mesure.

La procédure, démarre par un palier de 400 secondes nécessaire pour avoir une bonne ligne de base initiale, est suivie par une montée en température de 50 à 240 °C à 2°C/min (plus haut, il y a réaction), et se termine par un palier de 400 secondes pour déterminer la nouvelle ligne de base.

Echantillons

Les échantillons de bois sont des sciures de granulométrie comprise entre 160 et 500 microns lors de premiers essais, puis des petits cylindres massifs de 5 mm de diamètre et 9 mm de hauteur.

Les bois rétifés sont traités à différentes températures pendant 15 minutes dans le four "Lévêque" (selon le protocole donné dans le paragraphe II.2.1.).

Il s'est avéré que selon la préparation de l'échantillon, les résultats différaient. Il ne doit y avoir aucune évaporation ou réaction chimique, c'est la raison pour laquelle les échantillons sont séchés à l'étuve à 103°C selon la norme française (NFB-51004). Il n'y a donc en principe plus d'eau libre et liée. Il est possible que quelques substances volatiles s'évaporent également.

II.4.1.d. Evolution des chaleurs spécifiques et des transitions vitreuses avec la température

Analyse des thermogrammes

Les premières expériences ont porté sur des sciures pour éliminer tout phénomène de gradient à l'intérieur du bois. Le thermogramme met en évidence un pic endothermique dont le maximum varie suivant le pourcentage d'humidité des sciures (Fig.II.4.1.-Tableau II.4.2.). En effet, lorsqu'elles sont séchées à l'étuve, ce maximum est déplacé vers les hautes températures.

Si, on considère que l'endothermicité est due uniquement à l'évaporation d'eau ($\Delta H_{\text{vap eau}} = 9700 \text{ cal/mole}$), cela représente une humidité de 5,87% pour l'essai 0 (cf. légende Fig. II.4.1.) alors que l'on a 6% d'humidité après séchage à 103°C. Cela correspondrait à l'évaporation d'eau libre et liée. En principe, après séchage à 103°C, il n'y a plus d'eau libre et liée; cependant, vers 120-150°C, un pic endothermique est attribué à l'évaporation d'eau très fortement adsorbée (Fengel 83).

Lorsque la même expérience est faite sur du bois massif, ce pic se situe alors vers 146°C. Cela signifierait, toujours si l'on considère que ce pic correspond à l'évaporation d'eau, que la structure du massif est telle que lors de la montée en température à 250°C, un gradient de diffusion se crée et freine l'évaporation (confirmant les résultats du § II.2.2.).

Une première chauffe à 150°C pendant une demi-heure du bois massif n'a pratiquement pas d'effet.

Ces premiers essais (cf. légende Fig. II.4.1.) sont réalisés en creuset fermé sous air à pression atmosphérique car ces creusets ne sont pas étanches mais de la vapeur d'eau peut rester au-dessus du matériau et freiner le phénomène de diffusion. Nous avons alors réalisé un essai en creuset ouvert et sous flux d'azote. Le départ d'eau débute à basse température et se poursuit à des températures plus élevées que pour les autres essais. Nous n'avons plus d'eau qui reste au-dessus de l'échantillon, mais la masse n'est plus constante dans le creuset.

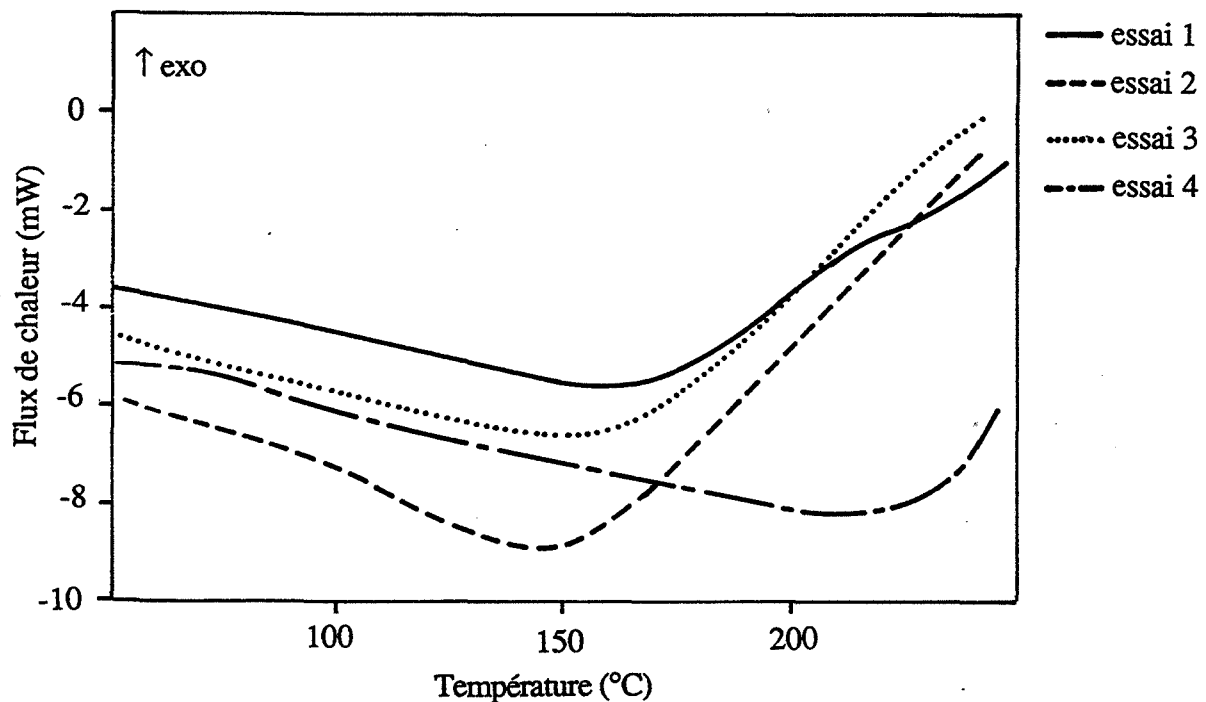


Fig. II.4.1. : Thermogrammes de bois de hêtre réalisés sous différentes conditions précisées ci-dessous

Essai (0) Sciures non séchées en creuset fermé sous air-Montée en température de 50 à 250°C- Essai non représenté pour une question d'échelle car flux très endothermique

Essai (1) Sciures séchées à 103°C pendant une minute et fermé sous air-Montée en température de 50 à 250°C

Essai (2) Massif séché à l'étuve à 103°C et fermé sous air-Montée en température de 50 à 250°C

Essai (3) Massif séché à l'étuve à 103°C et fermé sous air-Montée en température à 150°C (palier d'une demi-heure) puis refroidissement suivi d'une deuxième montée à 250°C

Essai (4) Massif séché à 103°C-Montée en température à 150°C puis refroidissement suivi d'une deuxième montée à 250°C sous flux d'azote.

Les enthalpies et les températures des minimums des endothermes sont données dans le tableau II.4.2.:

ESSAIS	Température du minimum du pic endothermique (°C)	Enthalpie (cal/g)
0	120,25	31,635
1	158,8	13,28
2	146,07	10,869
3	147,03	8,247
4	211	()

Tableau II.4.2. : Enthalpies et températures des minimums des endothermes des différents essais

Les chaleurs spécifiques déterminées pour ces différents essais sont données par la figure II.4.2.. Quelle que soit la méthode utilisée, les chaleurs spécifiques sont peu différentes et évoluent toutes de la même façon avec la température. Elles sont situées entre 1,15 et 1,35 J/gK à 40°C et entre 1,65 et 2,1 à 150°C. Au delà, débutent des réactions qui empêchent de déterminer la chaleur spécifique.

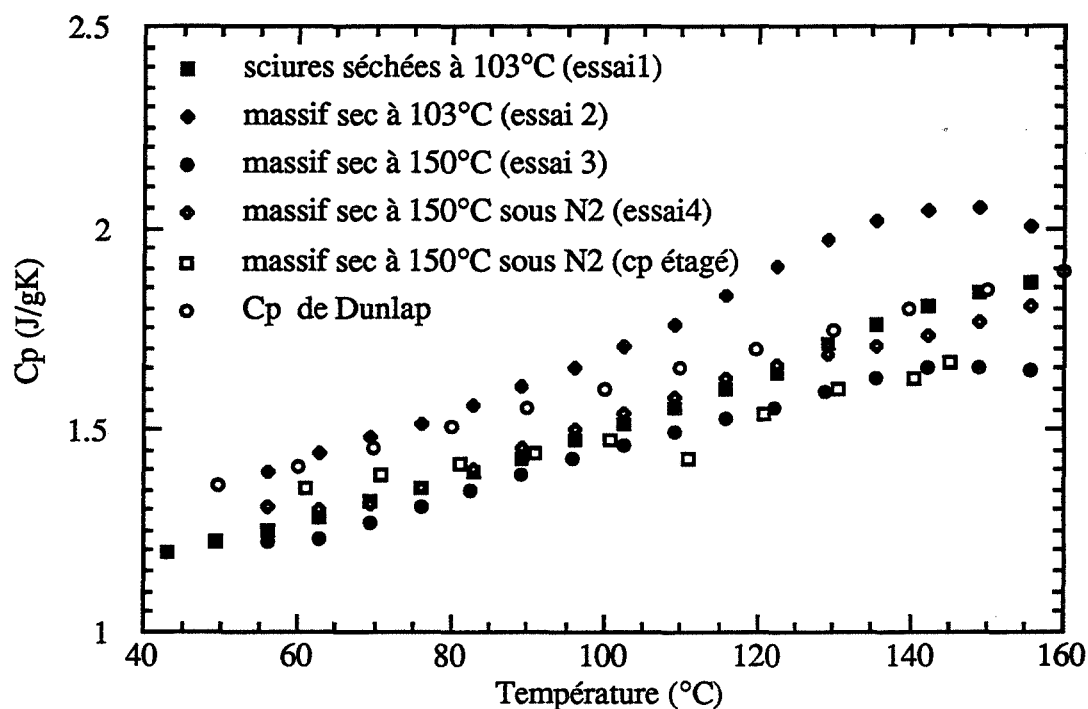


Fig. II.4.2. : Chaleur spécifique de bois de hêtre déterminée pour différents essais

Nous avons choisi la méthode de l'essai 2 pour déterminer les chaleurs spécifiques et les transitions vitreuses des bois de hêtre et de pin traités à différentes températures.

La transition vitreuse qui correspond à une variation réversible de la chaleur spécifique du matériau, se traduit sur le thermogramme par un décalage de la ligne de base: transformation du deuxième ordre (discontinuité de la dérivée du deuxième ordre de l'enthalpie libre). Cependant, il est difficile de pouvoir déterminer nettement ce changement que ce soit sur une première chauffe (jusqu'à 250°C) ou une deuxième (refroidissement à 20°C puis deuxième montée en température jusqu'à 250°C). Nous avons alors pris la température maximale du premier endotherme T_m . Les températures au niveau du point d'inflexion T_i donnent les mêmes résultats (Fig. II.4.3.).

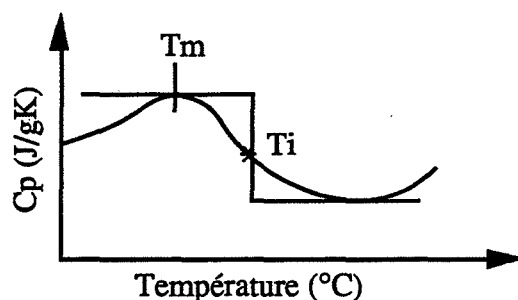


Fig. II.4.3. : Températures servant à déterminer les transitions vitreuses des bois naturels et traités

Nous pouvons constater que la température maximale T_m du hêtre est supérieure à celle du pin. Par ailleurs, lorsque le matériau est rétifié 15 min à différentes températures de traitement, T_m diminue avec la température de rétification (Tableau II.4.3.). Par contre, quelle que soit la température de rétification, lorsque l'échantillon est soumis à une deuxième chauffe, T_m augmente.

Température de rétification (°C)	Hêtre - T_m (°C)		Pin - T_m (°C)	
	1° chauffe	2° chauffe	1° chauffe	2° chauffe
naturel	180		148	145
250	128	133		
260	121		114	129
280	118	124	112	123
305	111	120		

Tableau II.4.3. : Températures maximales de l'endotherme T_m pour des bois de hêtre et de pin rétifiés à différentes températures (temps de séjour de 15 min)

Entre 30 et 180 °C, les transitions vitreuses sont essentiellement associées avec la mobilité des molécules dans les lignines [SHAKHZADYAN 92, IRVINE 84]. Etant donné que le traitement thermique détruit les hémicelluloses (cf. III.) et que le taux d'humidité des bois traités est plus faible (cf. IV.), et alors que SHAKHZADYAN (92) indique que la présence d'hémicelluloses ou d'eau abaisse la température de transition vitreuse, cela signifie que les lignines ou la cellulose sont modifiées et que les nouveaux produits générés servent de plastifiant.

Nous pouvons constater la même tendance lors d'analyses thermo-mécaniques [BOHNKE 93].

Les échantillons sont séchés à 103°C, mais ils peuvent reprendre un peu d'eau lors de leur mise en place. Celle-ci et l'eau fortement adsorbée sont éliminées lors de la première chauffe et ainsi la température maximale est plus élevée lors de la deuxième chauffe.

II.4.2. La conductivité thermique

Le bois et les autres matériaux cellulodiques sont de faibles conducteurs de chaleur du fait de leur nombre peu élevé en électrons libres et de leur porosité. La conductivité thermique du bois est fortement anisotrope. Elle est 5 à 10 pourcents plus forte dans le sens radial que dans le sens tangentiel, et dans le sens longitudinal, elle est 2,25 à 2,75 fois plus forte que dans le sens perpendiculaire aux fibres. La structure, la densité, l'humidité et la température sont autant de facteurs qui influencent la conductivité thermique λ [KOLLMANN 84]. MACLEAN (41) propose une équation dépendant de l'humidité (H%) et de la densité ρ .

$$\lambda = (1,39 + 0,028 H) \rho + 0,165 \quad (H < 40\%) \quad (25)$$

CHARUEL (82) détermine la conductivité thermique en fonction de l'humidité H du sapin et du chêne dans les directions radiale et longitudinale à 17°C.

chêne	sens radial	$10^5 \lambda = 77,7 H + 36,4$	(26)
-------	-------------	--------------------------------	------

	sens longitudinal	$10^5 \lambda = 81,9 H + 85,3$	(27)
--	-------------------	--------------------------------	------

sapin	sens radial	$10^5 \lambda = 45,26 H + 23,62$	(28)
-------	-------------	----------------------------------	------

	sens longitudinal	$10^5 \lambda = 45,64 H + 87,91$	(29)
--	-------------------	----------------------------------	------

II.4.2.a. Méthodes

Les premiers essais réalisés au centre scientifique et technique du bâtiment (CSTB) à Grenoble avec une sonde à choc thermique plane monofilaire (Fig. II.4.4.) n'ont pas été concluants car le milieu doit être homogène.

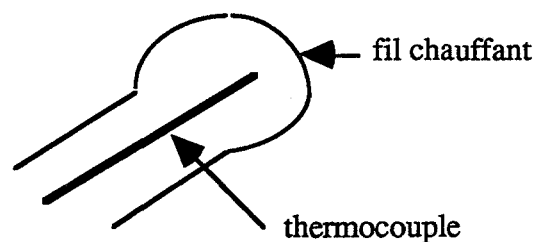


Fig. II.4.4. : Sonde à choc thermique développée au CSTB

Ce fil chauffant diffuse dans toutes les directions, or la présence de fibres dans le bois, donne des résultats différents selon l'emplacement de la sonde et l'orientation du fil chauffant.

L'orientation de celui-ci perpendiculairement aux fibres (diffusion dans le sens longitudinal et radial) donne une conductivité thermique plus élevée que s'il est orienté parallèlement aux fibres (sens radial et tangentiel).

Toutes les valeurs obtenues par cette technique sont plus élevées que celles mesurées dans la direction radiale en utilisant une méthode fluxmétrique à deux capteurs opérant en régime permanent (en fait régime pseudopermanent en utilisant la somme des flux).

L'échantillon étudié est placé entre deux plaques à eau, l'une froide et l'autre chaude sur lesquelles sont collés les capteurs. Les deux plaques imposent un gradient de température et par conséquent un flux de chaleur à travers l'échantillon. Grâce aux thermoflumètres, l'évolution de ces deux grandeurs peut être suivie simultanément. La conductivité thermique λ est déterminée par la formule suivante:

$$\frac{e}{2S \lambda} = \frac{\Delta T}{\Sigma \text{ flux}} \quad (30)$$

e: épaisseur de l'échantillon (m)

S: surface d'intégration ($12 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$)

T: température (K)

Les conductivités thermiques ont été réalisées à 23°C et 50 % d'humidité relative.

II.4.2.b. Conductivités thermiques des bois naturels et traités

Dans le cas du traitement thermique, il serait intéressant de connaître la variation de la conductivité thermique avec la température. En effet, la conductivité thermique du bois traité doit être modifiée puisqu'il a subi des transformations physico-chimiques. La technique ne permettant pas de travailler au-dessus de 80°C, nous avons donc mesuré les conductivités thermiques du bois naturel et du matériau traité à différentes températures de traitement. Les résultats sont donnés dans le tableau II.4.4..

La conductivité thermique du bois de hêtre naturel est plus élevée dans le sens radial que dans le sens tangentiel, c'est aussi le cas pour les bois traités à 240 et 260°C.

Peuplier, pin, épicéa (*Picea abies*) ont leur conductivité thermique qui diminue lorsque la température de traitement augmente. Ceci peut s'expliquer par le fait que le bois traité a une teneur en humidité plus faible que le bois naturel du fait de la décomposition des hémicelluloses (cf. IV.1.). Nous n'observons pas la même tendance avec le hêtre et le douglas; d'autres similitudes de comportement hêtre et douglas seront par ailleurs observées lors des études de reprise d'humidité dans la quatrième partie.

Echantillons	Epaisseur (mm)	Conductivité thermique (W/mK)
Hêtre		
naturel - direction radiale	4,5	0,108
naturel - direction tangentielle	5	0,104
240°C - direction radiale	4	0,12
240°C - direction tangentielle	4,4	0,113
260°C - direction radiale	3,8	0,116
260°C - direction tangentielle	3,8	0,099
Peuplier		
naturel - direction radiale	4,3	0,095
240°C - direction radiale	4,2	0,09
260°C - direction radiale	4,7	0,087
Pin		
naturel - direction radiale	4,3	0,101
240°C - direction radiale	4	0,1
260°C - direction radiale	4,8	0,1
Douglas		
naturel - direction radiale	4,7	0,075
240°C - direction radiale	4,4	0,079
260°C - direction radiale	4,8	0,087
Epicea		
naturel - direction radiale	12,8	0,084
240°C - direction radiale	12,5	0,077
260°C - direction radiale	11,1	0,072

Tableau II.4.4. : Conductivités thermiques de bois naturel et traités à différentes températures (temps de séjour de 15 min) mesurées à 23°C et 50% d'humidité relative.

II.4.3. Conclusion

Lors du traitement thermique, chaleur spécifique et conductivité thermique n'évoluent pas énormément. Nous pouvons observer pour le hêtre naturel comme pour le pin naturel une légère augmentation de la chaleur spécifique (0,5 J/gK environ lors de la deuxième chauffe). En ce qui concerne leurs conductivités, celles des bois de peuplier, pin et épicéa diminuent lorsque la température de traitement augmente alors que pour le hêtre, elles sont voisines et que pour le

douglas, elle augmente. L'hétérogénéité du douglas peut en partie être responsable de ce phénomène.

Ces études sur les paramètres thermiques nous ont apporté des renseignements intéressants concernant la température maximale de la première endotherme qui peut être associée à la température de transition vitreuse [TANG 68]. Au vu de ces résultats, il semble que lignines ou moins probablement cellulose sont modifiées avec le traitement et que des composés produits pendant le traitement servent de plastifiant. Les études concernant les transformations physico-chimiques lors d'un traitement thermique nous permettront de résoudre certaines de ces hypothèses.

II.5. CONCLUSIONS DE LA DEUXIEME PARTIE ET PERSPECTIVES

Dans cette deuxième partie, nous avons montré l'importance des conditions opératoires qui conditionnent le produit final, que ce soient les facteurs liés à l'échantillonnage ou au procédé lui-même. Il est absolument nécessaire d'utiliser un gaz neutre comme gaz de balayage, mais les autres paramètres peuvent être combinés en fonction du matériau que l'on souhaite obtenir. En effet, si une certaine tenue mécanique doit être respectée, il ne faut pas travailler avec des températures trop hautes et des temps de séjour trop longs. Par contre, si l'on est essentiellement intéressé par la réduction de l'hygroscopie du matériau, ces deux paramètres peuvent être augmentés, notamment si l'on désire utiliser le bois rétifé sous forme de sciures en association avec d'autres matériaux.

Ces paramètres ne doivent pas être fixés indépendamment de l'essence et les mécanismes ne sont pas les mêmes selon l'espèce traitée, comme nous l'avons vu lors de l'étude des cinétiques du hêtre et du pin. En effet, deux mécanismes sont observés pour chaque essence dans le domaine de température qui nous intéresse: l'un à basse température (190-220°C pour le hêtre et 190-230°C pour le pin) et l'autre à température plus élevée (240-270°C pour le hêtre et 230-270°C pour le pin).

Ainsi, si nous ne voulons pas traiter nos échantillons d'une manière empirique, il est nécessaire de comprendre les modifications structurales et physico-chimiques qui peuvent avoir lieu dans le matériau au cours du traitement thermique. C'est ce que nous avons essayé de faire dans la troisième partie.

Nous avons vu qu'à basse température (190-230°C), le pin perd davantage en masse que le hêtre et sa réactivité est plus importante, alors qu'à des températures comprises entre 240 et 300°C, l'inverse est observé. A 210 et 230°C, les hémicelluloses et la lignine dioxane du hêtre ont des réactivités supérieures à celles du bois d'où l'importance de l'étude des composés isolés ou *in situ*. Lignines et moins probablement cellulose semblent être responsables de l'abaissement

de la transition vitreuse du bois traité thermiquement, à moins qu'il s'agisse de composés produits pendant le traitement et qui servent de plastifiant.

Il serait intéressant de coupler l'étude des paramètres influençant le traitement thermique à l'analyse physico-chimique et physico-mécanique des matériaux obtenus et à l'analyse des gaz émis. Cela nécessite de travailler avec une thermobalance ou un four instrumentés pouvant traiter des échantillons de bois massifs.

TROISIEME PARTIE

**TRANSFORMATIONS
PHYSICO-CHIMIQUES
AU COURS DU
TRAITEMENT**

Nous avons vu, dans la deuxième partie, que le bois subit des pertes de masse au cours du traitement thermique et que des gaz de réaction sont émis. Les mécanismes sont différents selon l'essence et nous allons essayer, dans cette troisième partie, de les expliquer afin de prévoir le comportement des diverses espèces lors d'une modification de la température ou du temps de séjour dans le réacteur de pyrolyse.

Pour cela nous avons utilisé plusieurs techniques physico-chimiques.

La thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse nous ont aidé à comprendre quels étaient les composés du bois responsables de ces pertes de masse et d'amorcer quelques explications concernant les différences entre essences.

Grâce à la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, nous avons analysé plus précisément les transformations de structure et de composition chimique du bois au niveau de certaines molécules des hémicelluloses, cellulose et lignines.

Quelques dosages chimiques (extractibles, lignines de Klason, lignines solubles dans l'acide, radicaux cinnamaldéhydes et carbohydrates) nous ont permis de suivre l'évolution des principaux composés du bois avec la température et de compléter cette étude.

L'étude de la cristallinité de la cellulose nous a montré l'évolution de la structure de ce composé.

III.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Les analyses en thermogravimétrie ou calorimétrie différentielle permettent de connaître les transformations physico-chimiques du bois au cours de l'augmentation de la température. Les premiers produits qui se dégradent sont les composés extractibles. Ceux-ci peuvent même servir de catalyseur [CHOW 71], mais les avis divergent sur ce dernier point. Globalement, à 300°C, les hémicelluloses sont décomposées, les lignines ont atteint leur durée de demi-vie [DEGROOT 88] et la cellulose commence à se dégrader.

Les transformations chimiques au cours d'une pyrolyse ménagée (180-280°C) n'ont guère été abordées dans la littérature surtout en ce qui concerne les hémicelluloses.

Certains produits se volatilisent sous l'effet de la température. A 250 °C, DEGROOT (88) a détecté par ordre d'apparition pour le bois de l'arbuste produisant le coton (bois de coton): du dioxyde de carbone et du méthanol, suivi par de l'eau puis de l'acide acétique et plus tard par de l'acide formique.

BEAUMONT (81) observe, quant à lui, qu'entre 180 et 280°C, se dégagent des composés tels que les acides formique et acétique, le furfural en plus de l'eau et du méthanol qui apparaissent en dessous de 180°C.

L'eau, le dioxyde de carbone, l'acide acétique, l'acide formique et un peu de méthanol semblent provenir des hémicelluloses. La majeure partie du méthanol proviendrait des lignines surtout à haute température [DEGROOT 88], mais ces résultats ne proviennent pas d'une étude faite à partir des composés isolés du bois mais à partir de bois de coton.

A partir de 280°C, d'autres produits plus lourds comme des composés phénoliques commencent à être détectés et sont attribués à la dégradation des lignines.

III.1.1. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses se dégradent très tôt, cependant les différents types d'hémicelluloses n'ont pas le même comportement vis à vis de la température de traitement.

En 1969, BEAL a étudié la perte de masse de différentes hémicelluloses sous azote. Le classement par ordre croissant des températures pour lesquelles les vitesses de perte de masse sont maximales est le suivant :

* 249°C	Arabino-4-O-Méthyl-D-glucuronoxylane
* 254°C	O-acétyl-4-O-Méthyl-D-glucuronoxylane
* 283°C	4-O-Méthyl-D-glucuronoxylane
* 279°C	Galactoglucomannane
* 302°C	Galactane
* 305°C	Arabinogalactane

La plus grande stabilité du glucomannane par rapport au xylane peut s'expliquer par sa plus forte cristallinité [GÖRING 67].

La présence du groupement O-acétyle sur une molécule la rend moins stable thermiquement, il s'élimine entre 180 et 210°C [SHIMIZU 72].

En 1971, BEAL étudie les flux thermiques au cours de la pyrolyse de plusieurs hémicelluloses de bois. Le galactoglucomannane se dégrade faiblement sur une longue plage de température avant de produire une chaleur de pyrolyse significative. Le xylane isolé à partir de bois dur est exothermique à plus haute température que celui des bois tendres, respectivement 260°C et 180°C. Avec l'arabinogalactane, une très faible variation de flux est observée jusqu'à 450°C, température pour laquelle le flux devient alors très exothermique.

Peu d'informations sont données sur les mécanismes de décomposition des hémicelluloses. Il semblerait qu'ils soient en deux étapes [FENGEL 66] :

- décomposition partielle des hémicelluloses en fragments,
- suivie * soit d'une dépolymérisation des chaînes courtes en monomère et décomposition en produits volatils
- * soit d'une décomposition directe et rapide des chaînes en produits volatils.

Les produits de dégradation finaux ne seraient pas des monosaccharides mais des composés tels que le méthanol, l'acide acétique ou des composés hétérocycliques volatils... et les intermédiaires conduisant aux produits de dégradation seraient des radicaux résultant d'un clivage non hydrolytique des liaisons glycosidiques [FENGEL 66]. L'acide acétique et le furfural permettent d'autocatalyser les réactions.

III.1.2. La cellulose

A haute température, les résultats de la littérature sont en accord concernant les mécanismes de dégradation de la cellulose. Par contre, en dessous de 300°C, les hypothèses sont dispersées, notamment en ce qui concerne la cristallinité.

VANIGUCHI et NAKATO (66) ne trouvent aucune modification de la cristallinité jusqu'à 210°C mais, à une température supérieure, ils observent une destruction de la structure supramoléculaire faisant passer la cellulose à l'état amorphe à 270°C.

D'après FENGEL (67), la structure cristalline de la cellulose ne change pas jusqu'à 200°C voire augmente à cause de la dégradation de structures moins bien ordonnées [BASCH 75, HATAKEYAMA 74]. ROFFAEL et SCHALLER (71) observent également une augmentation de la cristallinité de la cellulose à 120-160°C suivie d'une baisse de celle-ci.

Ce sont les régions amorphes qui commencent à se dégrader les premières. Pour BROÏDO (66) ou CHATTERJEE (66), la cellulose pure commence à se dégrader à 260°C avec une décomposition initiale faible, la dégradation effective se faisant à 350°C. Le traitement est influencé par l'hydratation de l'échantillon de cellulose. Quand elle est importante, le degré de polymérisation décroît moins rapidement que celui d'un échantillon plus sec après un traitement de 200°C. En effet, l'eau inhibe les scissions de chaînes et permet une recristallisation pendant le traitement [DMITRIJEVA 64]. L' α -cellulose semble se dégrader plus rapidement car il existe des carbohydrates résiduels du type mannane [LIPSKA 66].

Quand la cellulose est très cristallisée, une faible perte d'eau physiquement adsorbée, est observée à 100°C suivie d'une très faible perte de masse entre 100 et 280°C. Sous hélium, la perte majeure se situe entre 280-380°C (maximum vers 375°C).

Lorsque la cristallinité diminue, la perte d'eau est plus importante et une perte de masse entre 200 et 330°C est observée. La production de lévoglucosane (1,6-anhydro- β -D glucopyrannose) est favorisée dans les régions cristallines (réaction prédominante). Ainsi, quand la cristallinité diminue, deux réactions sont en compétition: production de lévoglucosane et déshydratation. Dans les zones amorphes ou désorganisées, il y a déshydratation et formation de charbon [SHAFIZADEH 76].

D'après HILLIS (75), l'acide acétique produit par l'attaque des hémicelluloses favorise l'hydrolyse des microfibrilles dans les régions amorphes de la cellulose, celles-ci étant en contact avec les hémicelluloses.

A basse température (< 300°C) SHAFIZADEH (84) propose le mécanisme de dégradation prédominant suivant :

- scission des chaînes diminuant le degré de polymérisation (150-190°C),
- apparition de radicaux libres (mécanisme d'initiation de la pyrolyse, propagation et formation de produit). Ces radicaux entraînent des scissions de chaînes et des oxydations. Sous azote, ces dernières proviennent de la rupture de liaisons glucidiques et pyrannoses,
- déshydratation le long de la chaîne en même temps que la scission des chaînes
- formation de fonctions carbonyle et carboxyle,
- évolution en faible quantité de monoxyde de carbone (décarbonylation) et du dioxyde de carbone (décarboxylation) dès 150-200°C sous azote.

Sous azote, à 170°C, la vitesse de scission des chaînes est plus grande que la vitesse d'évolution des monoxyde et dioxyde de carbone combinés. Cependant, ces phénomènes sont limités sous azote par rapport à l'air.

A 300°C, un deuxième mécanisme est privilégié [SHAFIZADEH 84] :

- dépolymérisation par transglycosylation avec production de lévoglucosane.

Les transglycosylations inter et intra moléculaires sont accompagnées de déshydratations conduisant à des composés insaturés (furfural par exemple).

III.1.3. Les lignines

Les lignines semblent plutôt subir des transformations physiques et des réactions de condensation à basse température plutôt qu'une dégradation réelle qui n'intervient qu'au delà de 400°C.

FUNAOKA (89) observe que des unités non condensées des protolignines sont converties en unité de diphénylméthane (DPM) en chauffant le bois à 220°C (40 % des unités sont converties pour le bois sec et 75 % des unités si le bois est humide). La position α des chaînes latérales est attaquée préférentiellement par les noyaux phényles adjacents donnant des structures de type DPM. La conversion double de 180 à 220°C surtout s'il y a présence d'eau. En effet, l'eau joue le rôle de plastifiant et la température de transition vitreuse des lignines diminue.

Les réactions de recondensation survenant lors du chauffage sont plus intenses dans les macromolécules riches en unités guaïacyles [LAPIERRE 86].

WAYMAN (79) observe qu'au cours d'un chauffage à 195°C sous pression de vapeur d'eau, le rapport syringyle/guaïacyle augmente pour les lignines de peuplier après 5 minutes de traitement thermique, puis diminue. La condensation prévaut sur la dégradation pour les unités guaïacyles dans le pin maritime et c'est l'inverse pour les unités guaïacyles-syringyles des lignines de peuplier pendant l'étape initiale de traitement [LAPIERRE 84].

Quand le guaïacyl-propane est l'unité prédominante (pin), elle se dégrade en produits phénylalkyle, formaldéhyde et autres composés volatils. Le formaldéhyde induit des condensations en réagissant avec l'atome C5 du cycle guaïacyle et forment un pont 5,5'-diphényl-méthane.

Quand l'unité syringyle est présente, les groupes méthoxy empêchent la condensation avec le formaldéhyde et la réticulation des lignines.

A 260-280°C, la condensation des lignines est accompagnée d'autres modifications dans la molécule qui réduit le caractère hydrophile [SERGEEVA 60]. A partir de lignines de Klason, les liaisons alkyl-aryl-éther sont coupées jusqu'à 270°C, et entre 270 et 300°C, l'attaque des liaisons carbone-carbone commence [DOMBURG 74].

BOURGOIS (86) observe pour le pin, un taux d'insoluble dans l'acide sulfurique (lignine de Klason) qui augmente à 260°C et avec la durée de traitement. Le taux de fonctions méthoxy des lignines de Klason diminue avec la durée de traitement.

III.2. ETUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DU BOIS ET DE SES COMPOSÉS - SUIVI DE LA CINÉTIQUE DE DÉGRADATION EN SPECTROMÉTRIE DE MASSE

Une étude thermogravimétrique en régime dynamique permet d'observer, outre les différences de comportement entre les deux groupes résineux et feuillus, des cinétiques de dégradation différentes entre les essences au sein d'un même groupe.

Nous chercherons à savoir quels sont les composés responsables de ces différences en régime dynamique dans un premier temps puis en flux isotherme à 250°C dans un deuxième temps en suivant la cinétique de dégradation par spectrométrie de masse.

La grande hétérogénéité de comportement des holocelluloses isolées des bois des différentes essences nous amènera à étudier la dégradation de diverses hémicelluloses qui semblent en grande partie responsables de ce phénomène.

III.2.1. Matériel et méthode

III.2.1.a. Echantillonnage

Les échantillons de bois sont des sciures de hêtre, peuplier, pin et douglas de diamètre inférieur à 500 microns. Les holocelluloses et les lignines de Klason et dioxane utilisées pour cette étude sont obtenues selon les procédés décrits dans la deuxième partie, à partir des sciures de bois précédentes. La lignine dioxane isolée du hêtre a été choisie pour l'étude en spectrométrie de masse car elle est plus proche de la protolignine. La comparaison des dégagements gazeux de la lignine dioxane et du bois de hêtre sera ainsi plus exacte.

Afin de s'affranchir de l'influence de l'humidité des matériaux, tous les échantillons sont séchés en étuve à 100°C puis mis dans un dessiccateur déshydraté au silicagel pendant une heure avant d'être pesés.

Les hémicelluloses commerciales utilisées sont isolées du bois ou synthétisées :

- mannane (isolé de *saccharomyces cerevisiae* par la méthode Cetavlon) "Sigma"
- xylane (isolé du bouleau) "Extrasynthèse"
- Galactane (de la gomme arabique) "Extrasynthèse"
- β -glucane (de Barley) "Sigma"
- Galactomannane (de type carubin) "Extrasynthèse"
- Arabinogalactane (isolé du mélèze) "Extrasynthèse"
- 4-O-Méthyl-D-glucuronoxylane "Sigma"

- Acide D-Glucuronique "Extrasynthèse"

- Acide D-galacturonique "Extrasynthèse"

Elles sont conservées à 4°C et sont étudiées directement.

III.2.1.b. Appareillage

Les études thermogravimétriques en régime dynamique sont effectuées sur un appareil "Sétaram" du type TG-DSC 111 (Annexe II.B.).

Les expériences sur le bois de différentes essences et de leurs composés (holocellulose, lignine dioxane et α -cellulose du hêtre) sont effectuées avec une thermobalance "Sétaram" du type TAG 24 (creusets en alumine de 1 cm de diamètre et de 2 cm de hauteur) couplée à un spectromètre de masse "Balzer" à filtre quadripolaire et avec un détecteur à multiplicateur d'électron secondaire.

L'étude des hémicelluloses est faite dans un réacteur en verre chauffé et relié à un spectromètre de masse de marque "Leybold-Heraeus" à filtre quadripolaire et avec un détecteur à cage de Faraday. Entre ces deux appareils, est interposé un piège maintenu à 0°C avec de la glace afin de retenir les produits condensables qui pourraient polluer le spectromètre. Les composés comme le méthanol, l'acide formique ou l'acide acétique ne sont pas entièrement piégés.

Un développement est fait sur la spectrométrie de masse et les appareils utilisés en annexe III.A..

III.2.1.c. Mise en place de l'étude

Les études en régime dynamique utilisant l'appareil TG-DSC 111 ont été réalisées sous balayage d'azote N50 avec un débit de 1 l/h et une programmation en température de 20 à 400°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

Les expériences faites sur les bois et leurs composés en couplage thermobalance-spectrométrie de masse sous balayage d'azote N50 (1 l/h) suivent la procédure suivante:

- montée en température de 20°C à 250°C à 5°C/min
- isotherme d'une heure à 250°C.

Les premières manipulations ont été effectuées en balayant les masses de 0 à 200. Les masses détectées sont ensuite sélectionnées permettant une acquisition plus rapide par unité de masse.

Pour les études en régime isotherme, une montée en température à 5°C/min atteindra un palier à 250°C durant 1 heure. Ce palier nous permettra de connaître l'influence du temps de traitement. La température de 250°C a été choisie pour être représentative du traitement. C'est la température limite acceptable pour que les propriétés mécaniques du bois rétifé ne soient pas trop affaiblies [BOHNKE 93] et elle est proche de la température optimale pour obtenir un matériau beaucoup moins hydrophile que le bois naturel (cf. IV.1.).

En spectrométrie de masse, après le balayage des masses de 0 à 200 pour le bois de hêtre, celles pour lesquelles une intensité a été détectée sont : $m/e = 12, 15, 16, 17, 18, 30, 31, 32, 43, 44, 45, 46, 60$ (Obtention des principaux pics en annexe III.A.3.).

Nous n'avons détecté aucune réponse à $m/e = 98$ qui correspond au furfural. Deux explications sont possibles : soit à 250°C, peu de furfural est dégagé et donc la sensibilité du détecteur est trop faible, soit il n'est pas encore produit.

Dans le spectromètre de masse, les gaz entrant s'ionisent et donnent naissance à des fragments de masse différente (cf. annexe III.A.3.). Plusieurs molécules peuvent donner des fragments de même masse (cf. annexe III.A.3.), les résultats correspondants ne sont donc pas exploités car nous n'avons pas fait d'étalonnage.

Les gaz détectés sont le méthanol ($m/e = 31$), le dioxyde de carbone ($m/e = 44$), l'eau ($m/e = 18$), l'acide acétique ($m/e = 60$). Le monoxyde de carbone ($m/e = 28$) n'a pu être mesuré puisque le balayage gazeux s'est effectué sous azote, composé de même masse.

Quant à l'acide formique, il ne donne aucun pic qui lui soit propre. En effet, à $m/e = 46$, le dioxyde de carbone présente un pic. Son intensité est faible (0,4% [CORNU 66]), mais comme la quantité de dioxyde de carbone dégagée est beaucoup plus importante que celle d'acide formique, il est nécessaire de contrôler le rapport des aires à $m/e = 44$ et à $m/e = 46$ pour savoir si de l'acide formique est produit par les échantillons analysés.

III.2.2. Origine des dégagements gazeux du bois - Etude du hêtre et de ses constituants

III.2.2.a. Etude en régime dynamique

L'analyse thermogravimétrique en régime dynamique du hêtre et de ses constituants principaux: lignine de Klason, α -cellulose et hémicelluloses sous forme d'holocellulose, montre que les hémicelluloses sont les composés les moins stables alors que la lignine de Klason, même si elle subit des transformations physico-chimiques à basse température, perd relativement peu de masse jusqu'à 400°C comparativement aux autres constituants du bois (Fig. III.2.1.).

Bien que tous les échantillons aient été séchés en étuve à 100°C, leur masse diminue entre 50 et 150°C. L'holocellulose et l' α -cellulose, composés très hydrophiles se réhydratent rapidement pendant le remplissage des creusets ce qui entraîne une perte de masse non négligeable en début de chauffage. Leur maximum de vitesse de perte de masse se situe à 50°C pour la lignine de Klason, 65°C pour l'holocellulose et 67,5°C pour l' α -cellulose. Entre 120 et 150°C, l'eau fortement adsorbée s'évapore .

Le bois de hêtre ne perd qu'un pourcent jusqu'à 150°C (perte maximum se situant vers 100°C). Il commence à se décomposer vers 200°C avec un premier maximum de vitesse de perte de masse à 280°C et un deuxième beaucoup plus marqué à 350°C (Fig. III.2.2.).

Le thermogramme de l'holocellulose montre une décomposition à partir de 180°C avec une vitesse maximale vers 220°C et à 327°C. Ce dernier pic se retrouve sur le thermogramme de l' α -cellulose et est attribué à la "déshydratation" et à la dépolymérisation des molécules de cellulose. A cette température une forte endothermicité peut être observée pour la cellulose. Elle correspond à l'évaporation du lévoglucosane, produit formé au cours de la dépolymérisation par transglycosylation [SHAFIZADEH 84].

Comparativement au bois, la température de dégradation maximum de l' α -cellulose est plus faible (respectivement à 350°C et 327°C). Deux explications sont possibles:

- la technique pour isoler la cellulose commence à la dégrader,
- la structure du bois et les liaisons interpolymères augmentent la stabilité thermique.

Ces deux hypothèses sont confirmées par quelques essais. En effet, la cellulose pure commerciale "Whatman" a son maximum de vitesse de perte de masse à 344°C, alors que comme nous l'avons vu, pour le bois, ce maximum se situe à 350°C et pour l' α -cellulose à 327°C.

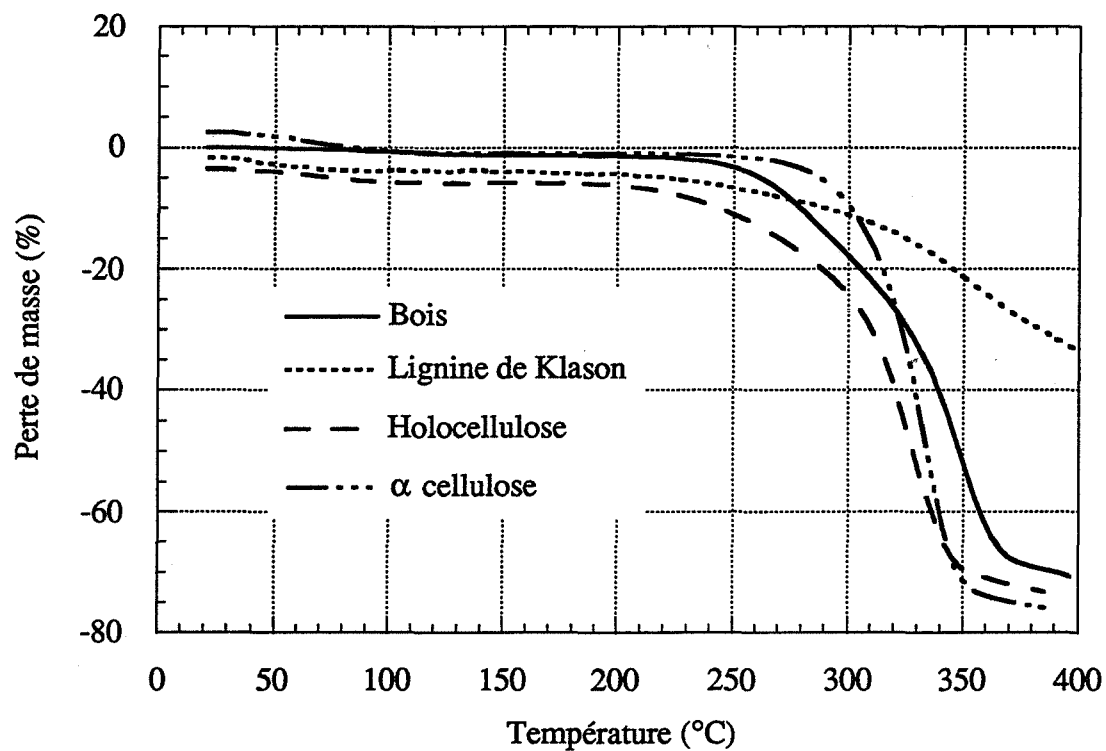


Fig. III.2.1. : Perte de masse des constituants du hêtre

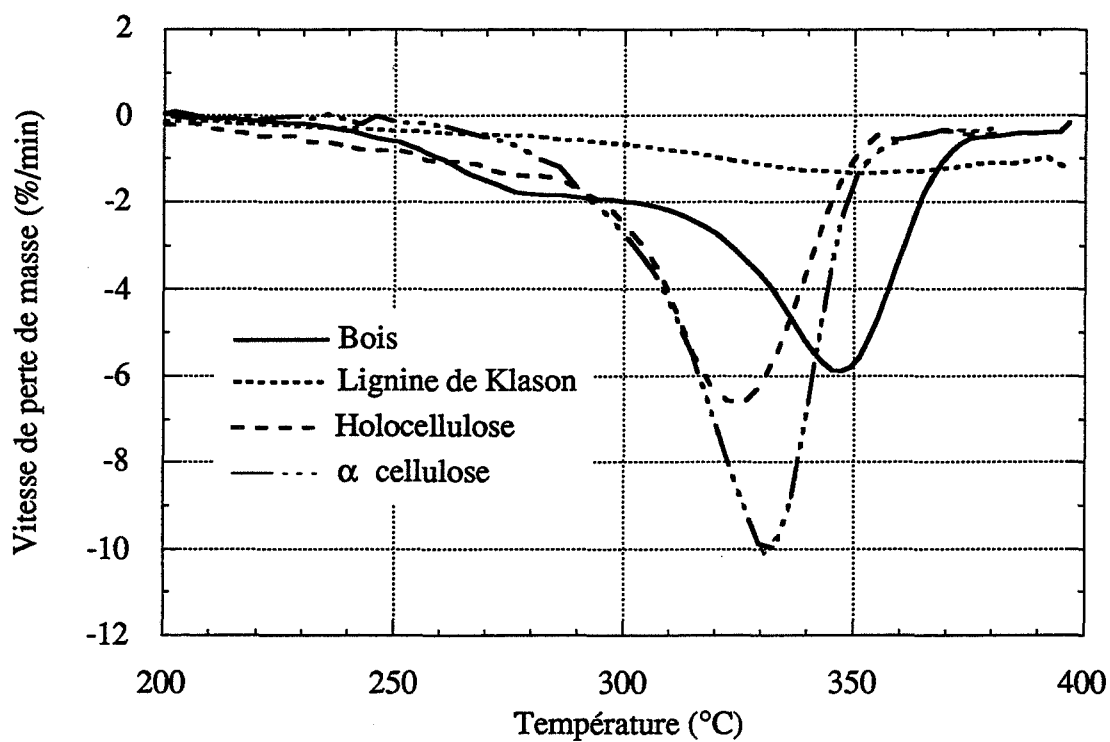


Fig. III.2.2. : Vitesse de perte de masse des constituants du hêtre

La différence de comportement entre la cellulose et le bois s'explique par le fait que le composé commercial n'a pas la structure complexe du matériau composite bois. En ce qui concerne la cellulose Whatman et l' α -cellulose, la différence provient des attaques chimiques que ce dernier composé a subi lors de la délignification et de l'isolement des hémicelluloses.

De plus, le mélange des composés du bois dans les proportions rencontrées pour les feuillus (45 % de cellulose "Whatman", 30 % d'hémicelluloses représentées par du xylane "Fluka", 20 % de lignine de Klason de hêtre et 5 % d'extractibles représentés par de l'acide gallique) ne donne pas le thermogramme obtenu pour le bois. Les phénomènes observés pour le mélange apparaissent à plus basse température que ceux pour le bois et sont beaucoup plus marqués. Ceci rend compte de l'importance de la structure et des liaisons intermoléculaires dans le bois. Cette non correspondance a été observée par AUGUSTIN (63) contrairement à DOMANSKY (62) qui, lorsqu'il mélange les composés isolés du bois, obtient un thermogramme identique à celui du bois.

En accord avec LIPSKA (66), nous avons constaté que la dégradation de l' α -cellulose du hêtre commence vers 240°C alors que celle de la cellulose commerciale débute vers 260°C. Cette dégradation plus précoce provient des résidus carbohydrates non cellulosiques encore présents dans l' α -cellulose.

Si l'holocellulose qui correspond à l' α -cellulose et aux hémicelluloses est chauffée jusqu'à 250°C, refroidie puis reheuffée jusqu'à 400°C, le premier maximum de vitesse de perte de masse vers 220°C a disparu et le thermogramme se rapproche de celui de l' α -cellulose. Ce phénomène ne peut s'expliquer que si les hémicelluloses sont pour la plupart détruites à une température inférieure à 250°C.

III.2.2.b. Etude en régime isotherme à 250°C

Perte de masse

Avant d'atteindre le palier à 250°C, les mêmes remarques qu'en régime dynamique peuvent être faites au cours de la montée en température (Tableau III.2.1.), à savoir :

- entre 50 et 100°C, les lignines perdent plus rapidement de la masse que l'holocellulose, elle-même plus rapidement que le bois (Fig. III.2.3.),

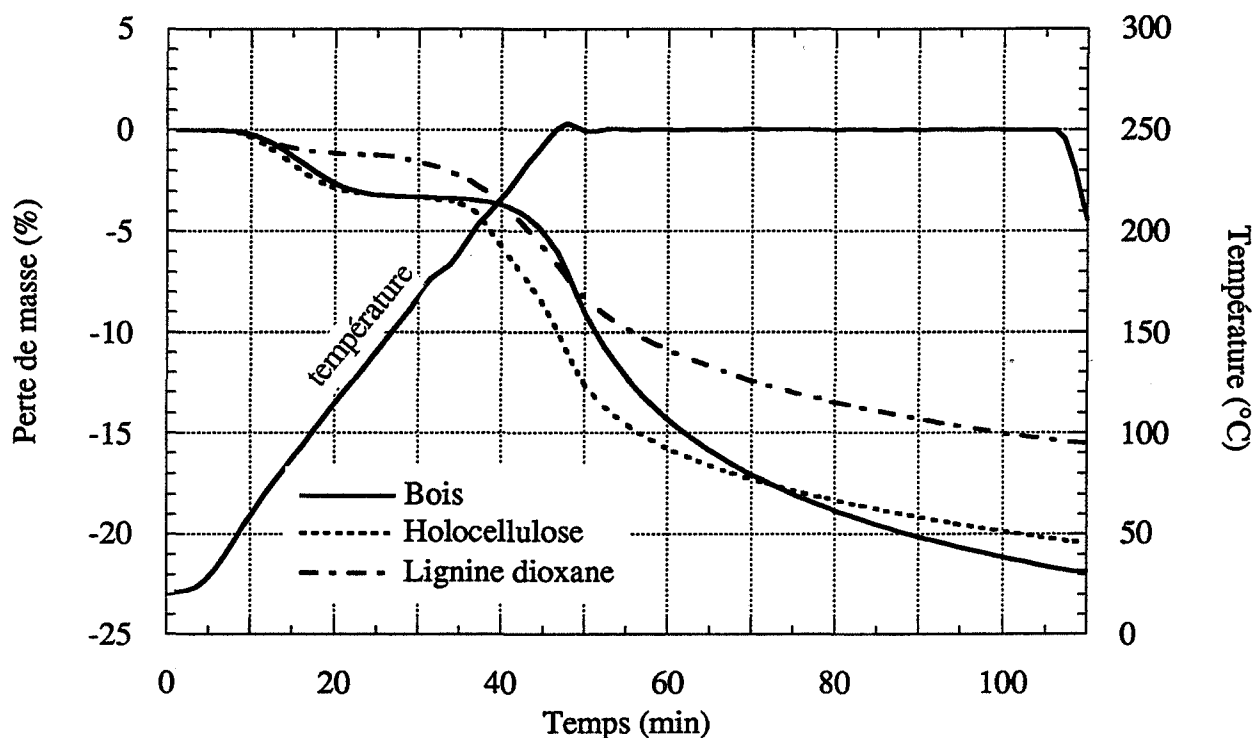


Fig. III.2.3. : Perte de masse des constituants du hêtre à 250°C (palier d'une heure) après une montée en température (vitesse de chauffage: 5°C/min)

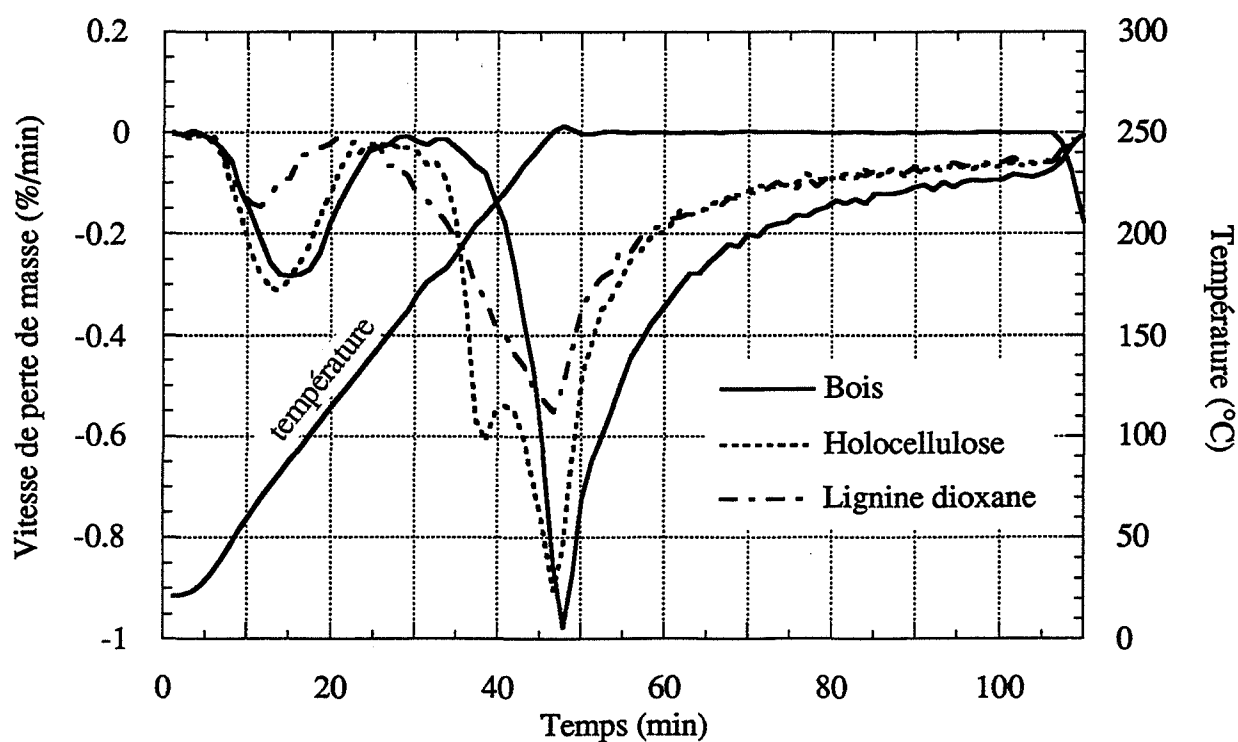


Fig. III.2.4. : Vitesse de perte de masse des constituants du hêtre à 250°C (palier d'une heure) après une montée en température (vitesse de chauffage: 5°C/min)

- à 212°C, l'holocellulose possède un maximum de perte de masse (beaucoup moins net en régime dynamique sur la figure III.2.2 pour une raison d'échelle). Elle se dégrade plus rapidement que le bois,

- si la lignine dioxane commence à se dégrader plus tôt (vers 150°C), sa perte de masse est beaucoup plus faible que celle du bois (Fig. III.2.4.).

	Bois		Holocellulose		Lignine dioxane	
Montée en température	T (°C)	Δm (%)	T (°C)	Δm (%)	T (°C)	Δm (%)
	52-141	3,1	48-126	3	45-95	0,9
	203-250	2,5	189-250	6,2	149-250	5,3
Isotherme (250°C)	Tps(min)	Δm (%)	Tps(min)	Δm (%)	Tps(min)	Δm (%)
	30	12,3	30	8,2	30	6,6
	60	15,7	60	10,5	60	8,8
Δm total	21,3		19,7		15	

Tableau III.2.1.: Pertes de masses (Δm) du bois de hêtre et de ses constituants au cours de la montée en température (T: domaine de température) et de l'isotherme à 250°C pour deux temps de séjour (Tps)

Le bois de hêtre est constitué d'environ 73 +/- 0,6% d'holocellulose et 20,9 +/- 0,6% de lignines dont le taux est calculé en soustrayant à la masse de bois extrait au mélange alcool-benzène la masse d'holocellulose après délignification. Nous pouvons remarquer que le pourcentage de lignines calculé en additionnant la lignine de Klason (17,25%) et la lignine soluble dans l'acide (2,98%) (cf. III.5.) est pratiquement identique à celui obtenu après délignification. La lignine dioxane (15,5% du bois) est plus fragile que la lignine de Klason (17,25% du bois) lors d'un traitement thermique (cf. II.3.). Dans les deux cas, une partie des lignines est éliminée lors de l'isolement.

Ainsi, si il y a additivité des pertes de masse, environ 14,4% de la perte de masse totale du bois en fin d'isotherme proviendrait des dégradations de l'holocellulose et 2,3 % (15,5% de lignine dioxane) à 3,14% (20,9% de lignine) proviendrait des lignines. Les 4 à 5 % de perte de masse supplémentaires proviennent certainement des composés extractibles qui sont les premiers à se décomposer.

L'holocellulose est composée d'environ 68,8 +/- 2 % d' α -cellulose et 31,35 +/- 2% d'hémicelluloses. En régime dynamique (Fig. III.2.1.), l' α -cellulose ne perd que quelques pourcents d'eau vers 67°C puis est très stable jusqu'à 270°C. Ce sont les hémicelluloses du bois de hêtre qui se décomposent à la fin de l'isotherme à 250°C. Ainsi, 63% des hémicelluloses sont dégradés après 1 heure d'isotherme à 250°C. Cela correspond à 15,5% de perte de masse du bois si il y a additivité. Ce pourcentage est un peu plus fort que celui calculé à partir du bois. Cela s'explique par le fait que les composés isolés du bois n'ont pas la structure environnante qu'ils auraient dans le bois et qu'ils sont alors plus fragiles.

Ceci est confirmé par la dégradation du bois beaucoup plus lente au cours de la montée en température que celle des composés isolés. Les phénomènes de conduction sont négligeables puisque les échantillons de bois sont des sciures de faible diamètre

Produits dégagés

Les composés émis comme le dioxyde de carbone, l'acide acétique, le méthanol et l'eau ont été analysés par spectrométrie de masse (Tableau III.2.2.).

Afin de comparer les quantités d'un produit (même m/e) dégagé par différents constituants du bois, nous calculons l'aire comprise entre la courbe cinétique de l'émission d'un composé et la ligne de base (Fig. III.2.6., III.2.7., III.2.8. et III.2.9.) que nous rapportons à la masse unitaire de l'échantillon.

Composés initiaux	Produits émis (unité arbitraire * 10 ⁻⁹)		
	CO ₂	CH ₃ OH	CH ₃ CO ₂ H
Bois	180,4	15,3	1,84
Holocellulose	147	6,6	0,49
Lignine dioxane	109	18,7	0,14

Tableau III.2.2. - Aires des pics correspondant à la quantité de produits émis rapportées à la masse unitaire des composés initiaux du hêtre

Le méthanol est essentiellement produit à partir des groupements méthoxy des lignines, une faible part provenant de l'holocellulose (Tableau III.2.2.). En comparaison avec l'holocellulose, les lignines sont les premières à produire un dégagement de méthanol, et ce dès 150°C; ceci est en corrélation avec la perte de masse (Fig. III.2.6.).

Le dioxyde de carbone est émis dans les mêmes proportions pour les deux constituants (Tableau III.2.2.), les lignines étant les premières à le produire comme pour le méthanol (Fig. III.2.9.).

L'acide acétique qui d'après DEGROOT (88) provient des groupements acétyles des hémicelluloses, est dans notre étude à taux équivalent en première approximation lors de la dégradation des lignines et de l'holocellulose et en quantité beaucoup plus importante en ce qui concerne le bois. Il est donc logique de penser que les groupements acétyles ont été détruits lors de l'isolement de l'holocellulose à partir du bois (Fig. III.2.7.).

La production d'acide acétique semble dépendre du temps de séjour puisque l'émission de ce composé commence bien après avoir atteint la température du palier (Fig. III.2.7.).

Comme nous l'avons mentionné auparavant, les résultats concernant l'acide formique sont à considérer avec précaution (cf. III.2.1.c.). Les valeurs des rapports (aire concernant l'émission de dioxyde de carbone par rapport à celle d'acide formique) montrent qu'une part plus importante d'acide formique est émise par l'holocellulose alors qu'une part plus grande de dioxyde de carbone est dégagée par les lignines. Il semble donc que l'acide formique dégagée lors de la pyrolyse du bois provient essentiellement des hémicelluloses (Tableau III.2.3.). En effet, le rapport des aires des pics correspondant au dioxyde de carbone et à l'acide formique est plus faible dans le cas du bois et de l'holocellulose que dans celui des lignines. 73 % d'holocellulose correspondraient à un rapport de 49 et 20,9% de lignines à un rapport de 115 d'où un rapport total de 164. Le rapport concernant le bois étant de 175, cela montre que nous sommes très proches de l'additivité en ce qui concerne les dégagements gazeux.

Composés initiaux	Produits émis $\text{CO}_2/\text{HCO}_2\text{H}$
Bois	175
Holocellulose	156,7
Lignine dioxane	234

Tableau III.2.3. : Rapports des aires concernant la quantité de dioxyde de carbone émis par rapport à celle de l'acide formique pour différents composés initiaux de hêtre

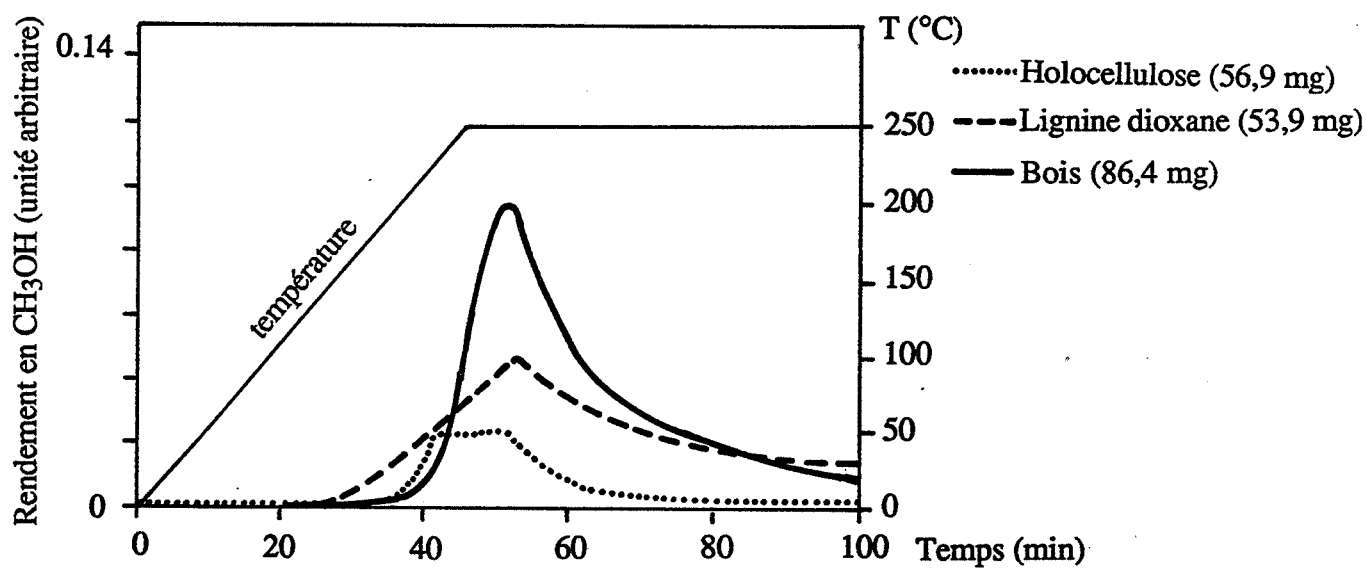


Fig. III.2.6. : Méthanol dégagé par le bois de hêtre et ses constituants (gamme appareil 10^{-8})

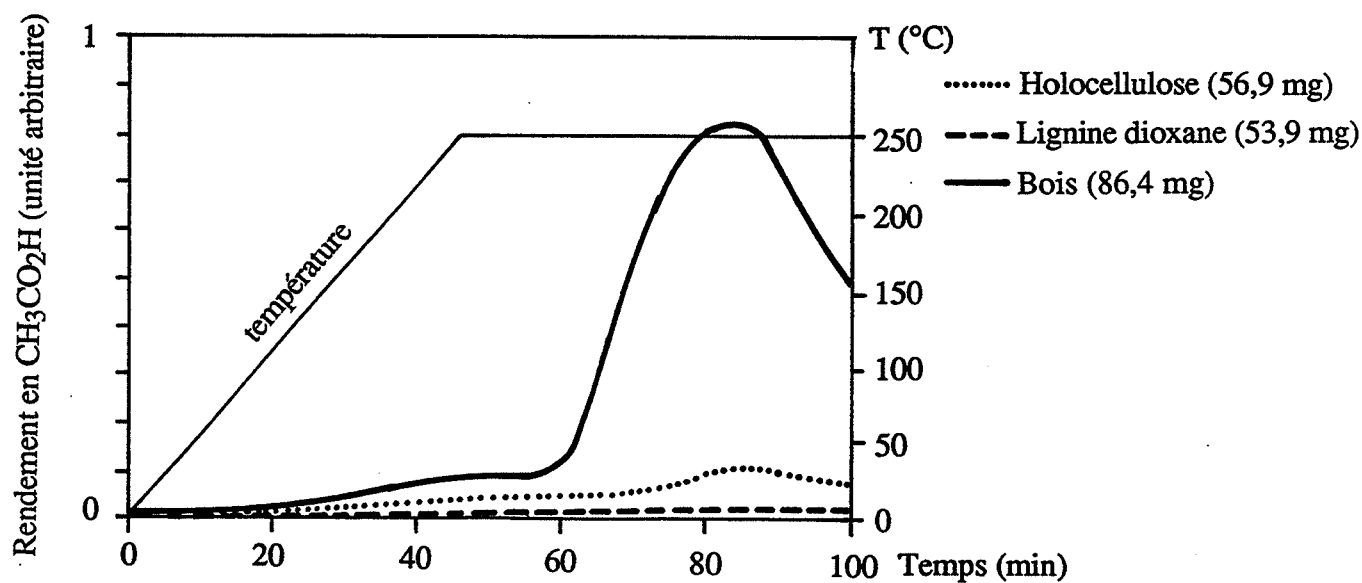


Fig. III. 2.7. : Acide acétique dégagé par le bois de hêtre et ses constituants (gamme appareil 10^{-10})

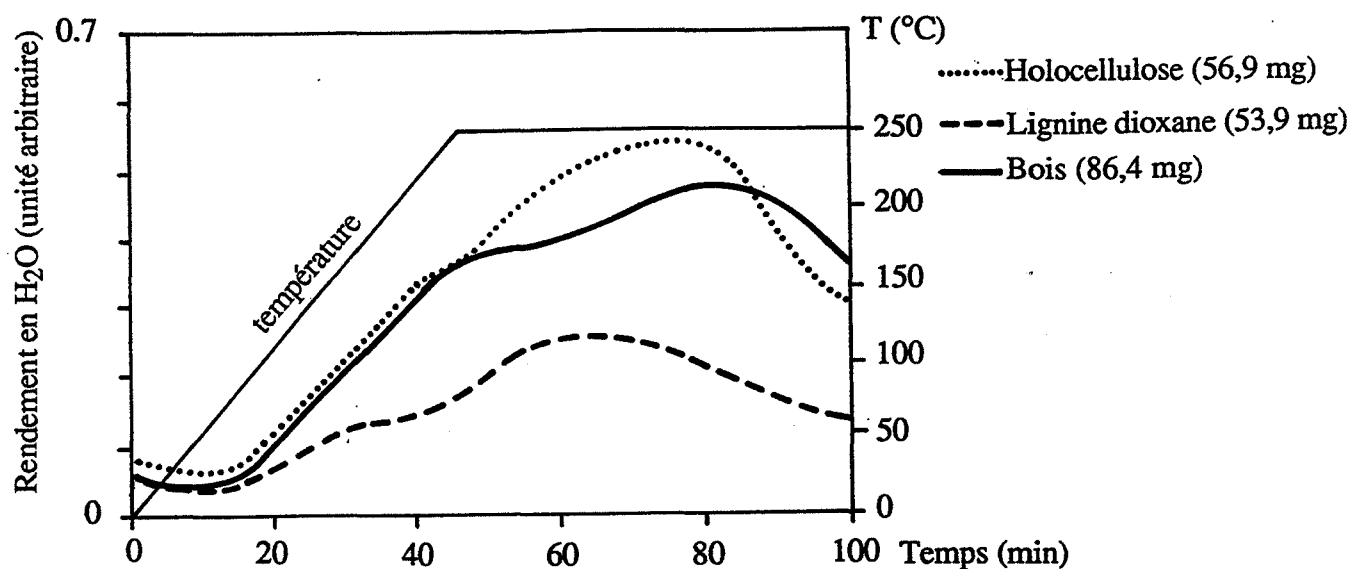


Fig. III.2.8. : Eau dégagée par le bois de hêtre et ses constituants (gamme appareil 10^{-7})

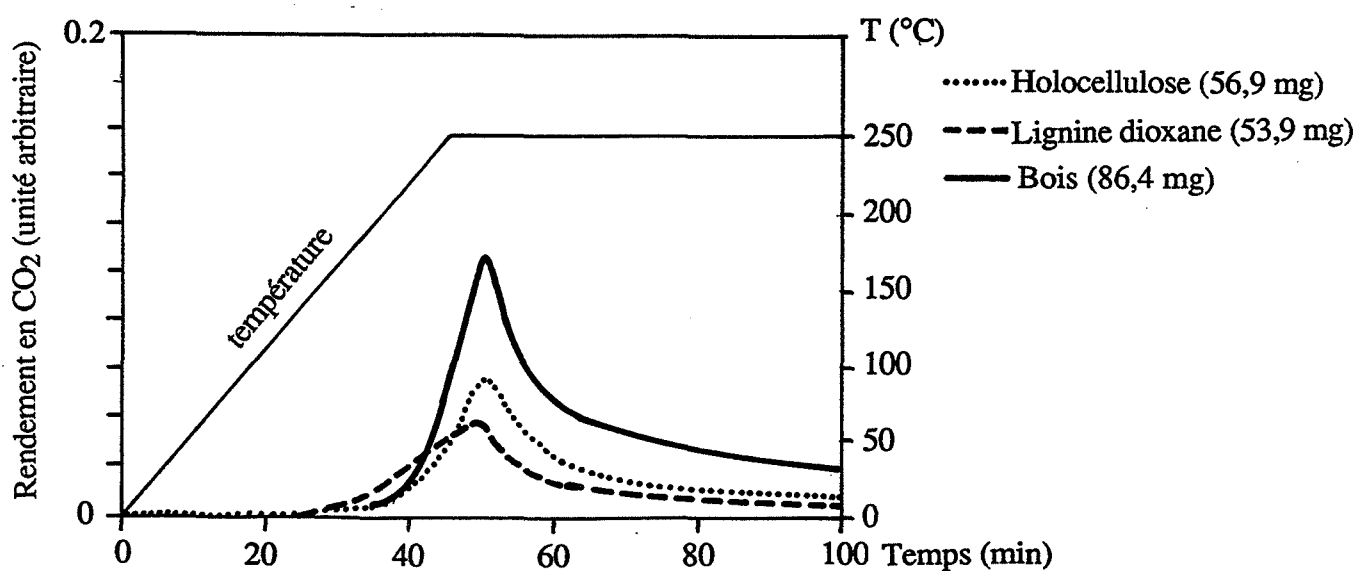


Fig. III.2.9. : Dioxyde de carbone dégagé par le bois de hêtre et ses constituants (gamme appareil 10^{-7})

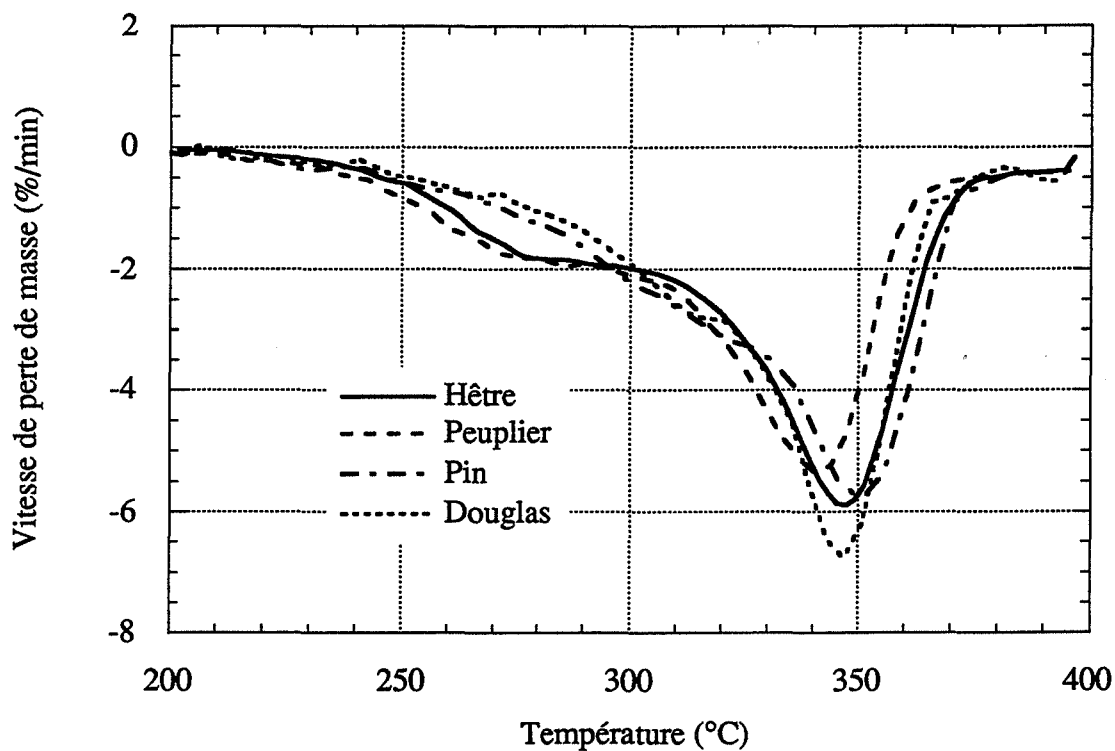


Fig. III.2.10. : Vitesse de perte de masse du bois de différentes espèces

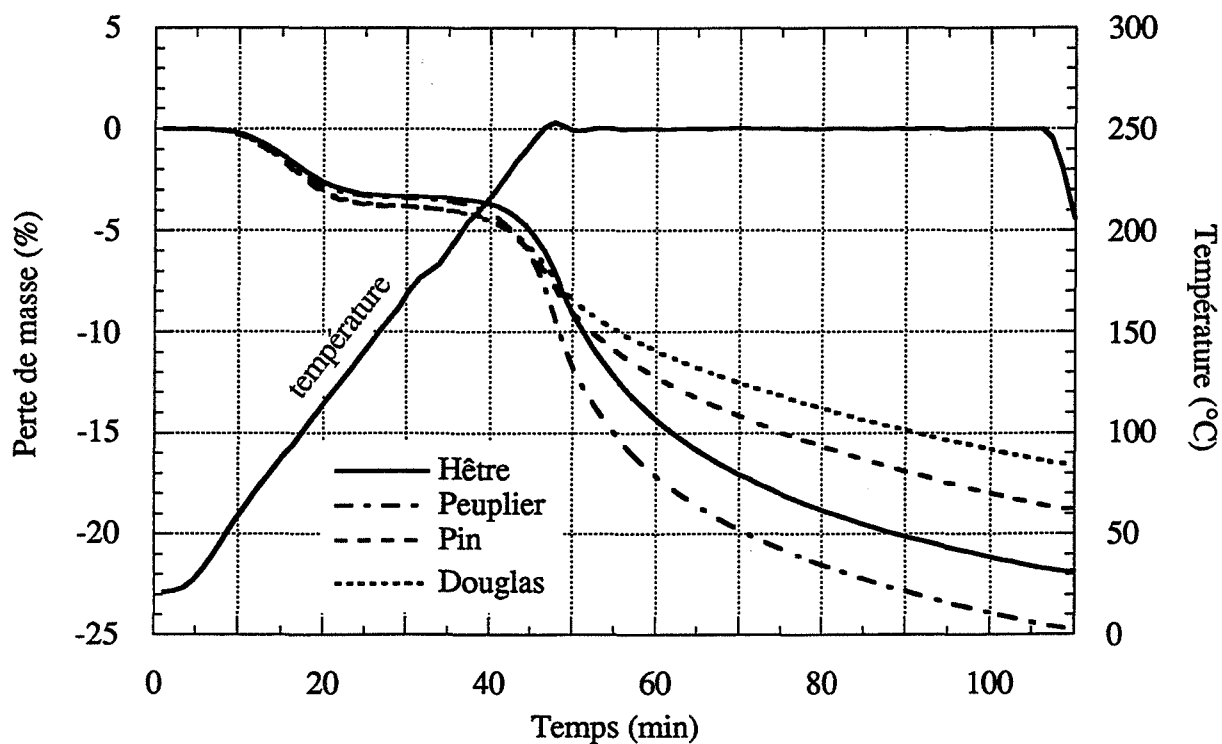


Fig. III.2.11. : Perte de masse du bois de différentes essences à 250°C (palier d'une heure) après une montée en température (vitesse de chauffage: 5°C/min)

L'eau, au niveau du palier à 250°C est émise plus tardivement pour le bois que pour ses composés constitutifs à cause du gradient de diffusion à l'intérieur du bois. Nous ne quantifierons pas l'eau. En effet, de l'eau peut être adsorbée sur les parois des gaines internes de l'appareil et des creusets bien qu'un blanc (essai à vide) ne donne aucune eau résiduelle. Cependant, l'allure des courbes est, quant à elle, représentative des étapes de vaporisation avec la perte de l'eau liée et libre puis la perte de l'eau de constitution (Fig. III.2.8.). Le deuxième dégagement d'eau est plus tardif pour le bois que les composés isolés, ceci étant certainement dû à sa structure.

III.2.3. Différences de comportement de plusieurs essences

III.2.3.a. Etude en régime dynamique

Les quatre essences choisies : hêtre (*Fagus sylvatica*), peuplier (*Populus trémuloïde* I214), pin (*Pinus sylvestris*), douglas (*Pseudotsuga menziesii*) présentent en thermogravimétrie des différences au niveau des groupes résineux et feuillus, et entre les essences d'un même groupe à haute température (Fig. III.2.10.).

A partir de 240°C, une dégradation est amorcée avec un maximum de perte de masse vers 280°C pour les feuillus (18 % de perte de masse) et vers 315°C pour les résineux (11 % de perte de masse).

Une observation intéressante peut être notée à haute température, bien que le domaine de température qui nous intéresse soit largement dépassé. En effet, le maximum de la vitesse de perte de masse qui correspond à la dégradation de la cellulose est le même pour le hêtre et le pin (350°C), et pour le peuplier et le douglas (344°C) qui sont des essences n'appartenant pas au même groupe. Des similitudes de cette nature ont déjà été notées et seront observées par ailleurs.

III.2.3.b. Etude en régime isotherme à 250°C

A basse température les résineux perdent davantage de masse que les feuillus. Bien que le bois ait été séché à 100°C avant l'étude, l'eau fortement adsorbée s'élimine à température plus élevée (Tableau III.2.4.).

De plus, les résineux sont dégradés plus tôt que les feuillus même si leur perte de masse est sensiblement la même jusqu'à 250°C, excepté le peuplier qui est beaucoup plus fragile thermiquement (Fig. III.2.11. et Tableau III.2.4.).

Les deux feuillus ont leur perte de masse totale supérieure à celles des résineux et notamment du Douglas. Ils sont riches en constituants se décomposant à 250°C.

	Hêtre		Peuplier		Pin		Douglas	
Montée en température	T (°C)	Δm (%)	T (°C)	Δm (%)	T (°C)	Δm (%)	T (°C)	Δm (%)
	52-141	3,1	39-144	3,3	51-138	3,6	51-145	3,6
	203-250	2,5	193-250	4,1	188-250	3	188-250	2,6
Isotherme (250°C)	Tps(min)	Δm (%)	Tps(min)	Δm (%)	Tps(min)	Δm (%)	Tps(min)	Δm (%)
	30	12,3	30	13,3	30	8,3	30	6,8
	60	15,7	60	16,8	60	11,7	60	9,8
Δm total	21,3		24,2		18,3		16	

Tableau III.2.4. : Pertes de masses (Δm) de bois de différentes essences au cours de la montée en température (T: domaine de température) et de l'isotherme à 250°C pour deux temps de séjour (Tps)

Produits dégagés

Les faibles dégagements de dioxyde de carbone (Fig. III.2.12.) et de méthanol (Fig. III.2.13.) pour le bois de douglas peuvent expliquer les faibles pertes de masse observées en thermogravimétrie.

Le peuplier qui perd davantage de masse que les autres essences a un dégagement en dioxyde de carbone et méthanol plus important que celui du hêtre ou du pin (Tableau III.2.5.). Cela pourrait signifier qu'il est riche en acide uronique et en groupements méthoxy.

Là encore, nous pouvons noter que des similitudes entre le hêtre et le pin et entre le peuplier et le douglas qui se retrouvent pour le maximum de dégagement en méthanol.

Bois	Produits émis (unité arbitraire * 10 ⁻⁹)		
	CO ₂	CH ₃ OH	CH ₃ CO ₂ H
Hêtre	180	15,3	1,84
Peuplier	264	22,1	1,1
Pin	142	13,3	0,8
Douglas	93	8,6	0,25

Tableau III.2.5. : Aires des pics correspondant à la quantité des produits émis rapportées à la masse unitaire des échantillons de bois

La différence de comportement entre résineux et feuillus se retrouve essentiellement au niveau du dégagement de l'acide acétique et de l'eau (Fig. III.2.14. et III.2.15. respectivement).

La quantité d'acide acétique dégagée par les résineux est plus faible (Tableau III.2.5.). Ils ont en effet beaucoup moins de groupes acétyl-ester que les feuillus, principale source d'acide acétique comme nous l'avons vu. Son dégagement est plus précoce pour le hêtre que pour le peuplier, ce qui indique que les groupes acétyl-ester présents dans le hêtre sont moins stables que ceux présents dans le peuplier.

Nous pouvons constater que l'eau est dégagée en deux étapes pour les feuillus et en une seule pour les résineux (Fig. III.2.15.). L'eau peut provenir des arabinoses et des acides uroniques qui se décomposent rapidement [DEGROOT 88]. D'après les données de PETTERSEN (93) sur les teneurs en carbohydrates et en anhydride uronique de plusieurs essences, arabinose et acide uronique semblent être en plus grande quantité chez les résineux que chez les feuillus. L'eau peut également provenir des groupements acétyl-ester du xylose essentiellement présent chez les feuillus. Or les xyloses très stables thermiquement commencent à se dégrader dans les zones où les acides uroniques et les groupements acétyl-ester sont présents et attaqués [DEGROOT 88]. La vitesse de dégradation des groupements acétyl-ester du xylose est plus lente d'où ce deuxième dégagement d'eau pour les feuillus. Ceci explique aussi pour les feuillus le départ tardif de l'acide acétique provenant des groupements acétyl-ester.

Pour expliquer l'origine de ces différentes pertes de masse, nous étudierons le comportement des composés isolés du bois des quatre essences.

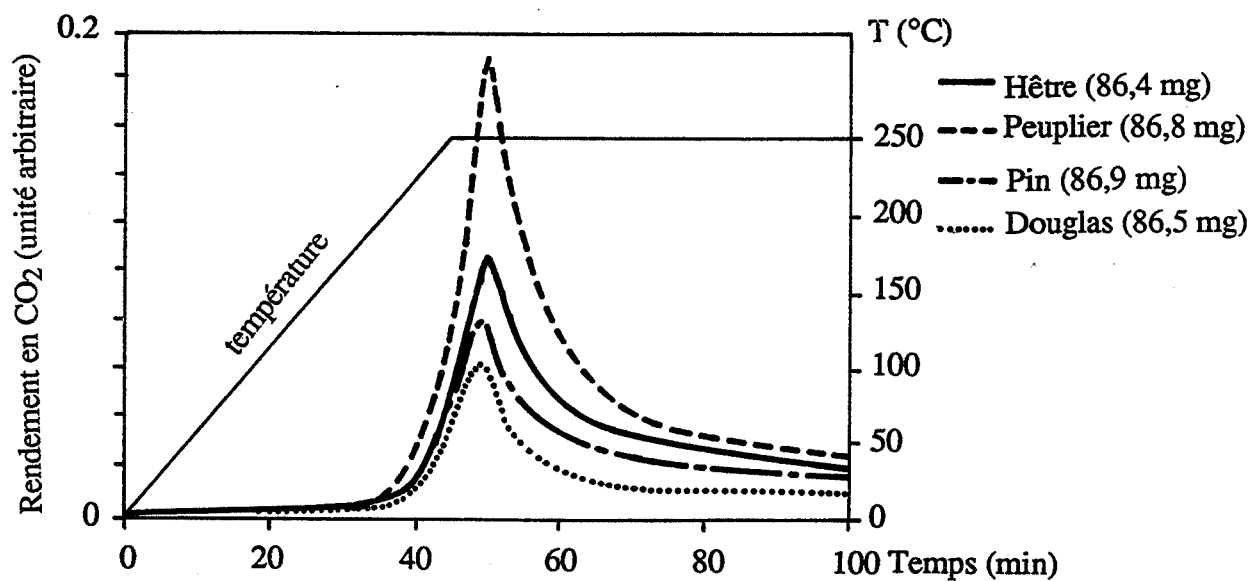


Fig. III.2.12. : Dioxyde de carbone dégagé par le bois de différentes essences (gamme appareil 10⁻⁷)

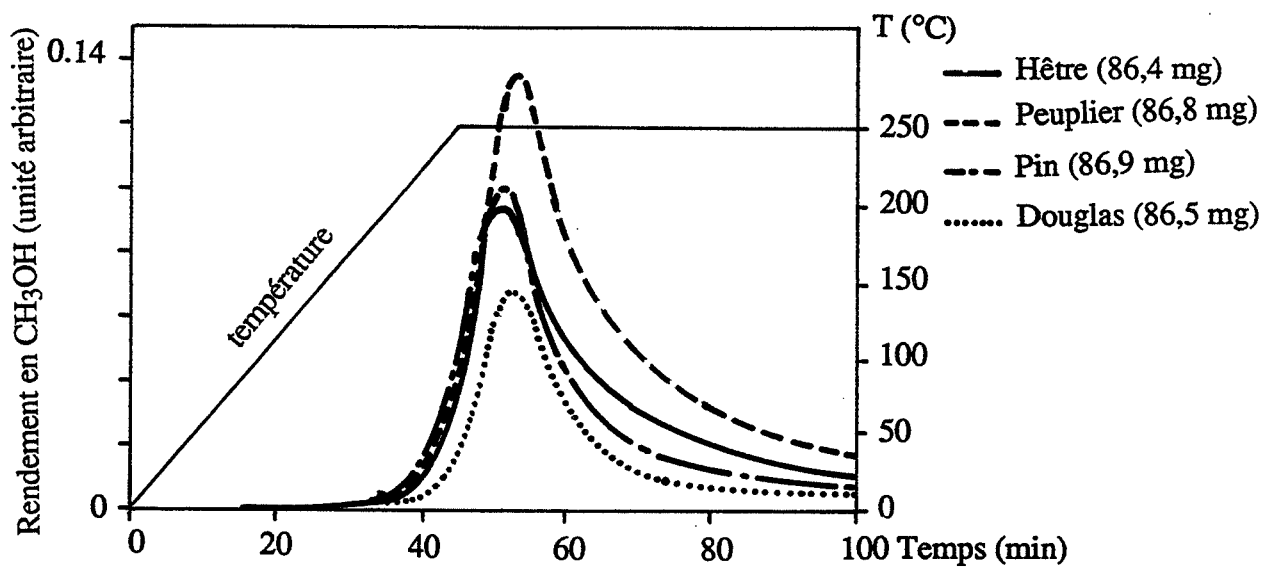


Fig. III.2.13. : Méthanol dégagé par le bois de différentes essences (gamme appareil 10⁻⁸)

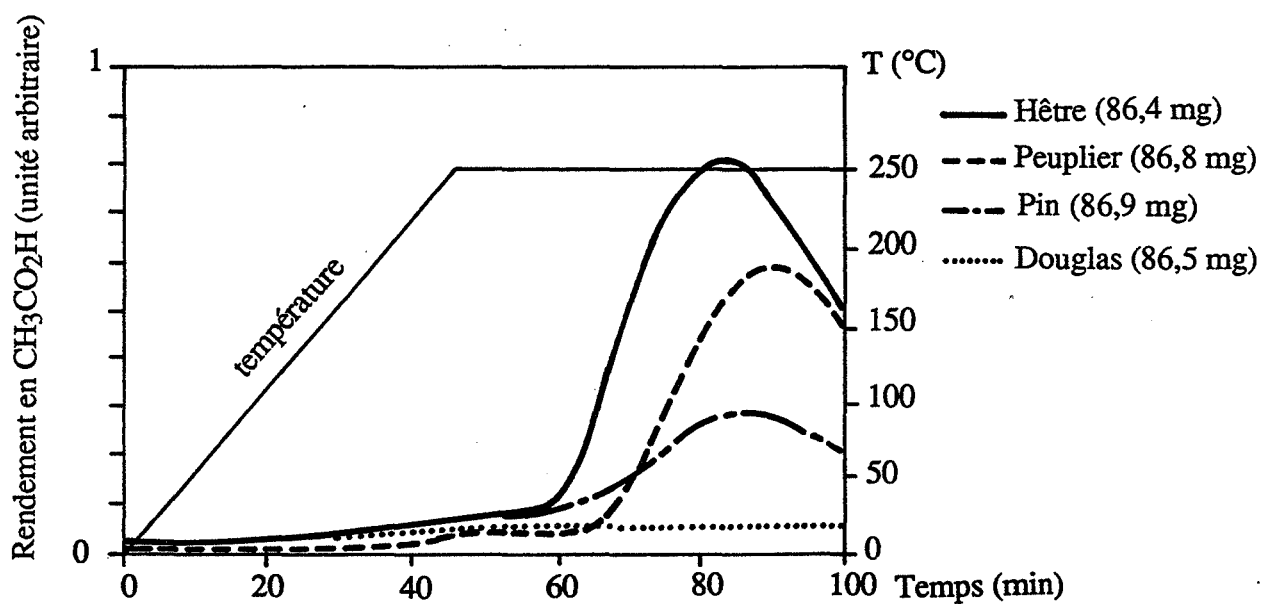


Fig. III.2.14. : Acide acétique dégagé par le bois de différentes essences (gamme appareil 10^{-10})

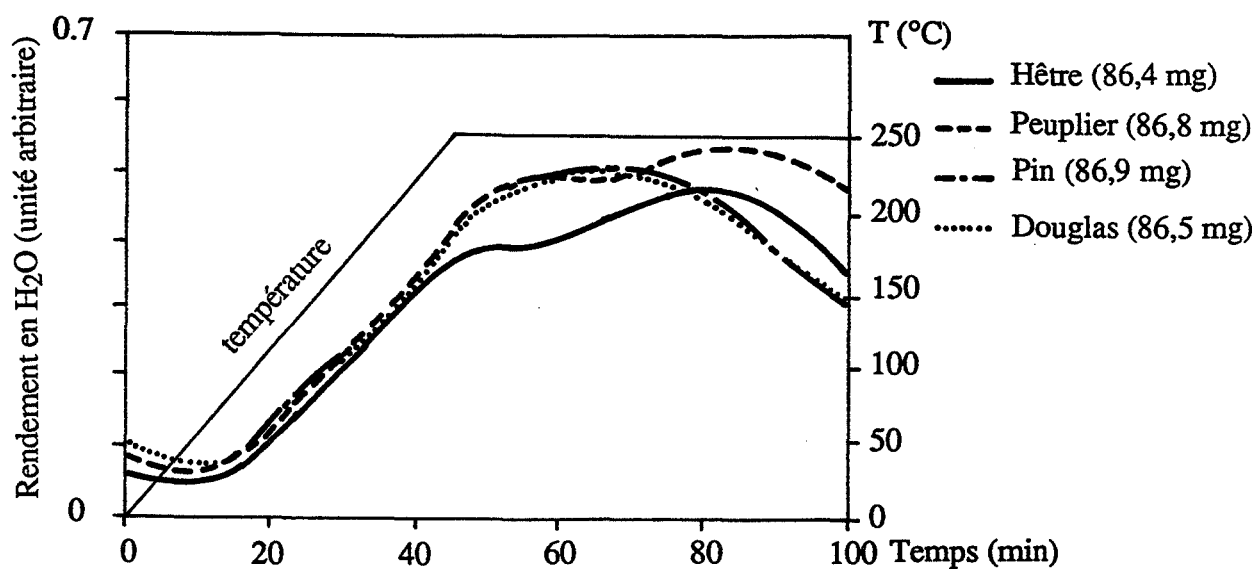


Fig. III.2.15. : Eau dégagée par le bois de différentes essences (gamme appareil 10^{-7})

III.2.4. La différence de comportement des essences est-elle liée aux lignines ?

Nous n'étudierons le comportement des lignines des différentes essences qu'en thermogravimétrie dynamique. En effet, il semble qu'à basse température, elles ne jouent pas un aussi grand rôle que les hémicelluloses pour expliquer les différences entre les essences (Fig. III.2.22.).

La lignine de Klason du Douglas se dégrade plus tardivement que celles des autres essences, en particulier que celle du hêtre. En effet, pour des temps courts de traitement [WAYMAN 79], les lignines des feuillus contiennent beaucoup d'unités syringyles qui sont plus fragiles thermiquement que les unités guaïacyles présentes dans les lignines des résineux pour lesquelles il y a davantage de recondensation. Nous avons vu que le douglas produit moins de méthanol que le pin, or, cet alcool provient essentiellement des groupements méthoxy des lignines. Ces derniers empêchent les condensations [LAPIERRE 84]. Il est donc normal que les lignines de douglas soient plus stables que celles de pin.

Ceci nous permet d'expliquer pourquoi le bois de douglas riche en lignines perd beaucoup moins de masse (16%) que celui des autres essences (pin: 18,3%, hêtre: 21,3% et peuplier: 24,3%-Tableau III.2.4.) alors que son holocellulose est très fragile (Tableau III.2.6.).

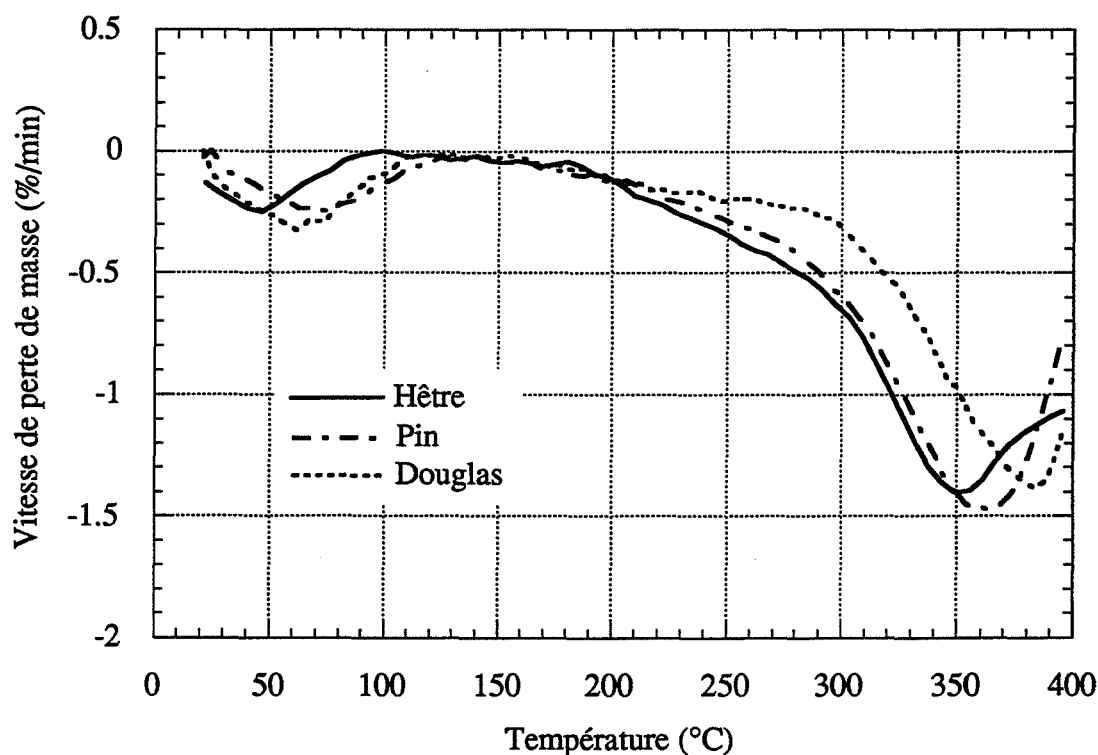


Fig. III.2.22. : Vitesse de perte de masse des lignines de Klason de différentes essences

III.2.5. La différence de comportement des essences est-elle liée à l'holocellulose?

III.2.4.a. Etude dynamique

L'holocellulose des résineux est dégradée beaucoup plus rapidement que celle des feuillus. Les maximums des vitesses de perte de masse sont respectivement de 200°C pour les résineux et 220°C pour les feuillus (Fig. III.2.16.). A haute température, la cellulose a son maximum de dégradation vers 320°C pour les résineux et 328°C pour les feuillus.

III.2.4.b. Etude isotherme à 250°C

Au cours de la montée en température les mêmes observations qu'en régime dynamique peuvent être faites (Fig. III.2.17.).

Perte de masse

L'holocellulose du douglas est très fragile (Tableau III.2.6.). Elle commence à se dégrader tôt et rapidement (Fig. III.2.17.). Le douglas possédant davantage de galactane et d'arabinane que le pin [PETTERSEN 83], l'étude sur les hémicelluloses permettra de savoir si ce sont bien ces composés qui sont responsables du comportement du douglas en fonction de la température.

Dans le groupe des feuillus, l'holocellulose de peuplier est beaucoup plus dégradée que celle du hêtre. Cependant, elles ont le même maximum de vitesse de perte de masse qui se situe à 220°C alors que celui de l'holocellulose des résineux se trouve à 200°C (Fig. III.2.17.). Pour l'holocellulose du hêtre et du peuplier, ce sont les mêmes composés qui se décomposent vers 220°C mais dans des proportions différentes. Ces composés sont donc plus stables que ceux qui constituent l'holocellulose des résineux dans cette zone de température.

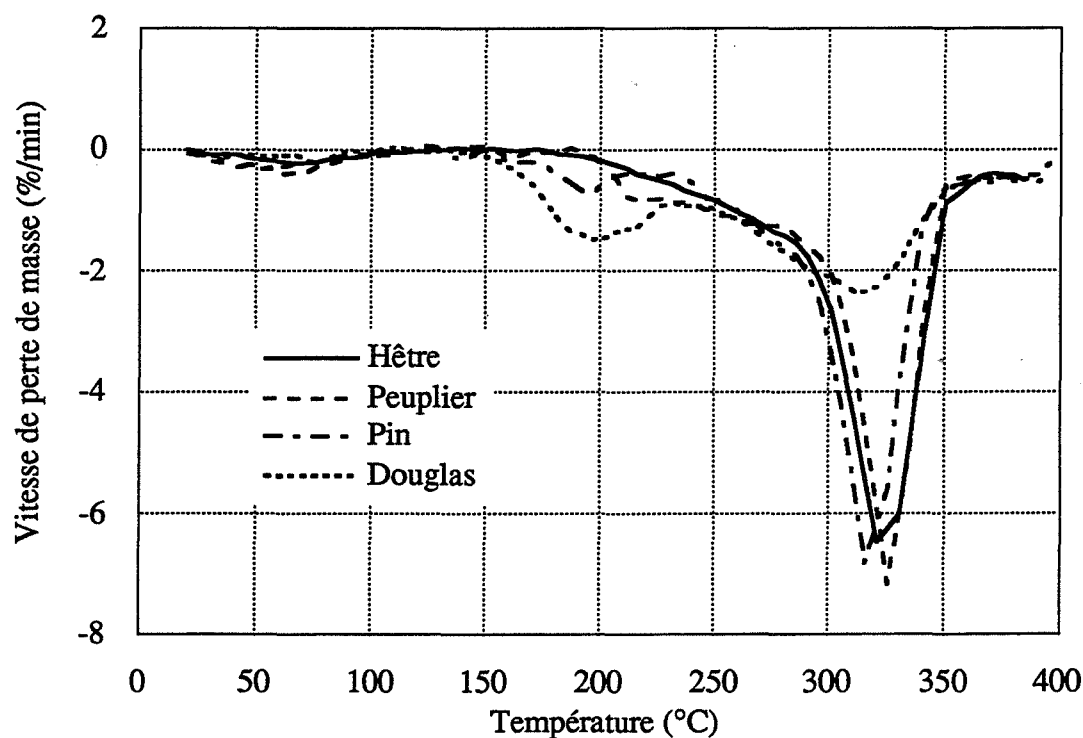


Fig. III.2.16. : Vitesse de perte de masse de l'holocellulose de différentes espèces avec la température

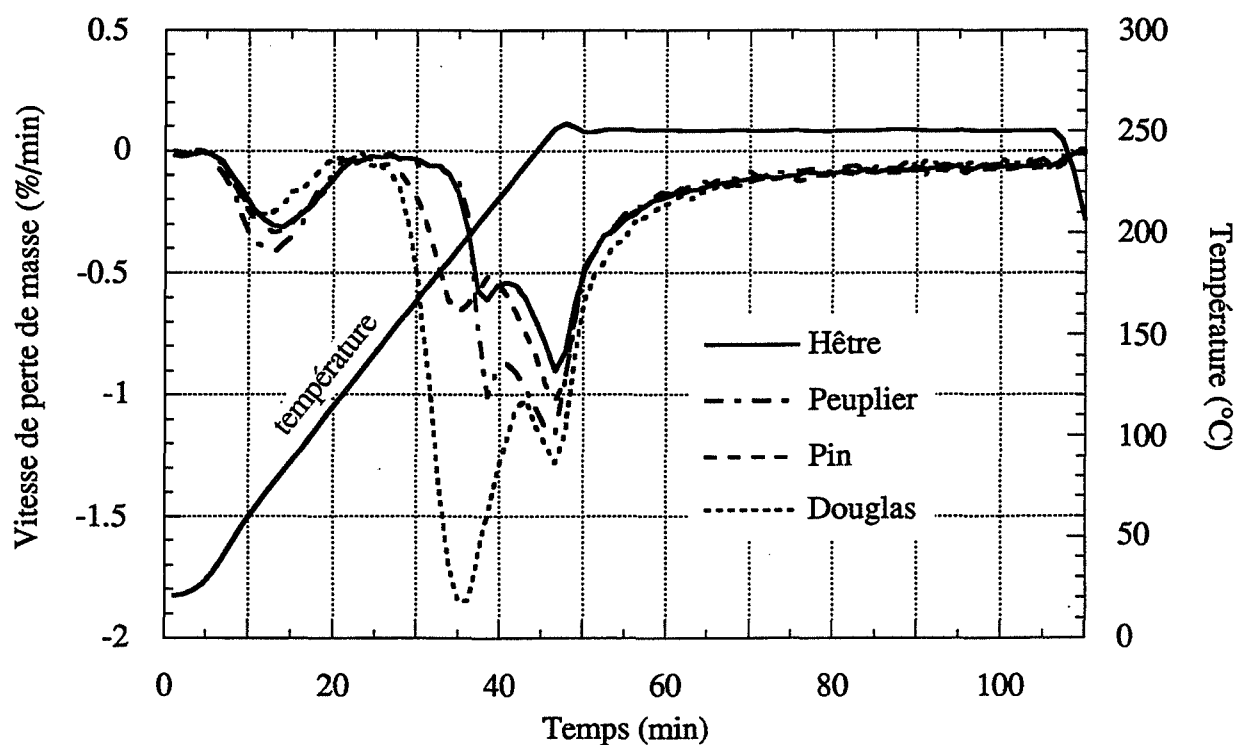


Fig. III.2.17. : Vitesse de perte de masse de l'holocellulose de différentes essences à 250 °C (palier d'une heure) après une montée en température (vitesse de chauffage: 5 °C/min)

	Hêtre		Peuplier		Pin		Douglas	
Montée en température	T (°C)	Δm (%)	T (°C)	Δm (%)	T (°C)	Δm (%)	T (°C)	Δm (%)
	48-126	3	42-121	3,7	45-129	3,2	45-110	2,1
	189-250	6,2	178-250	9,3	154-250	9,9	148-250	21,8
Isotherme (250°C)	Tps(min)	Δm (%)	Tps(min)	Δm (%)	Tps(min)	Δm (%)	Tps(min)	Δm (%)
	30	8,2	30	8,5	30	8,7	30	10,5
	60	10,5	60	10,4	60	11,3	60	12,7
Δm total	19,7		23,4		24,4		36,6	

Tableau III.2.6. : Pertes de masses (Δm) de l'holocellulose de différentes espèces au cours de la montée en température (T: domaine de température) et de l'isotherme à 250°C pour deux temps de séjour (Tps)

Produits dégagés

Là encore, nous constatons un dégagement de dioxyde de carbone, de méthanol, d'acide acétique et d'eau.

Le dioxyde de carbone est dégagé en deux étapes pour l'holocellulose des résineux (Fig. III.2.18.).

La quantité de dioxyde de carbone qui proviendrait des acides uroniques émise par la pyrolyse de l'holocellulose du douglas est importante (Tableau III.2.7.).

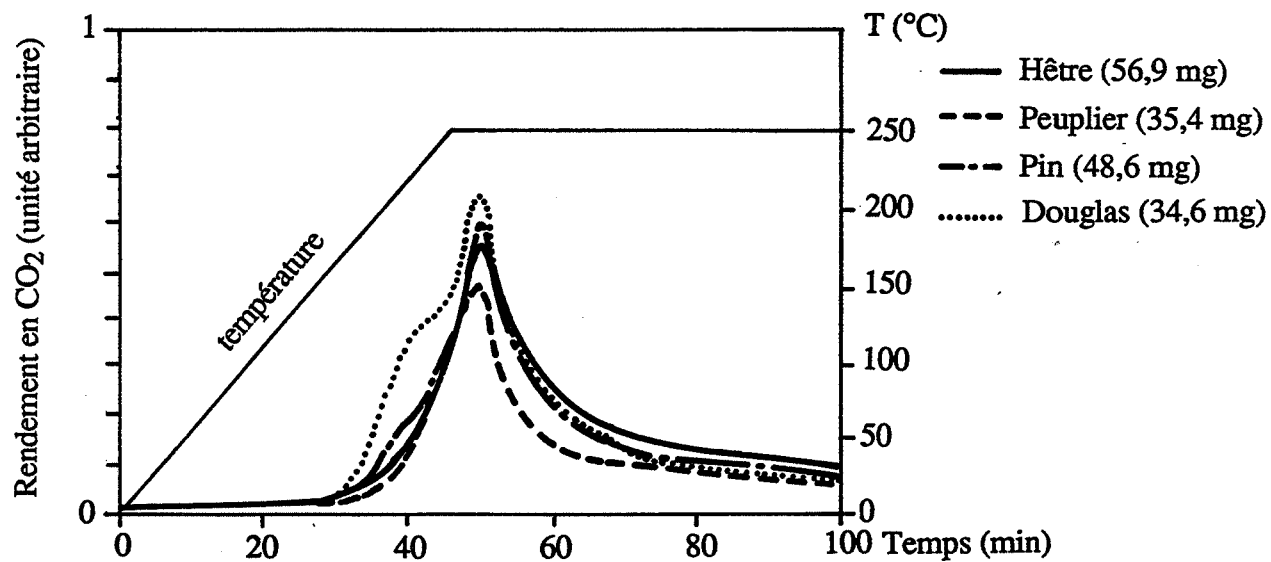


Fig. III.2.18. : Dioxyde de carbone dégagé par l'holocellulose de différentes essences (gamme appareil 10^{-8})

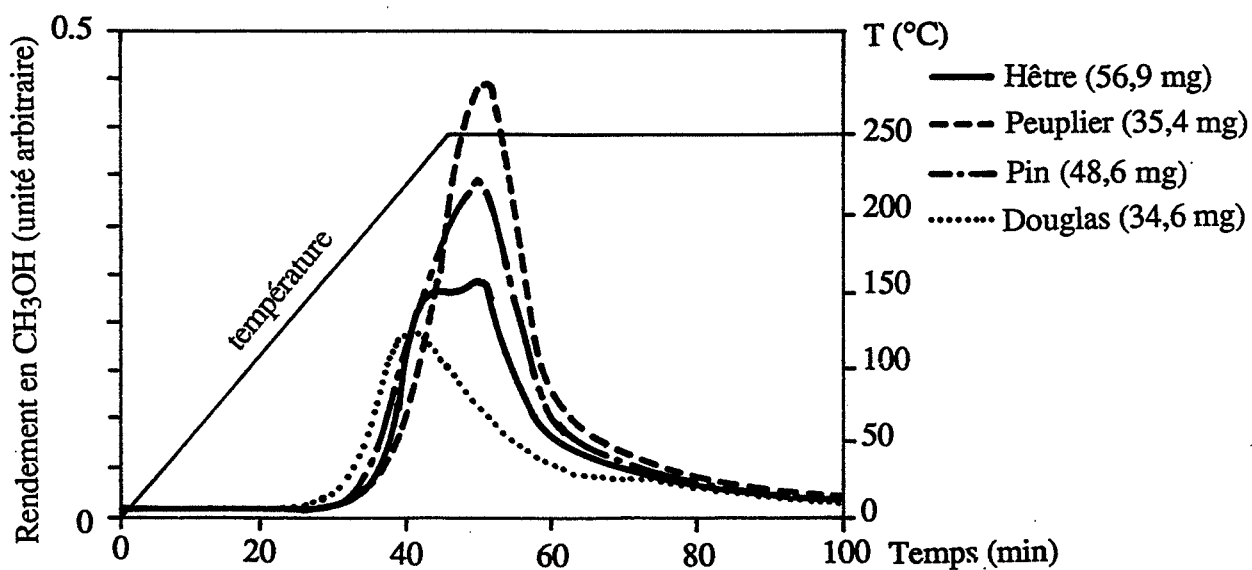


Fig. III.2.19. : Méthanol dégagé par l'holocellulose de différentes essences (gamme appareil 10^{-9})

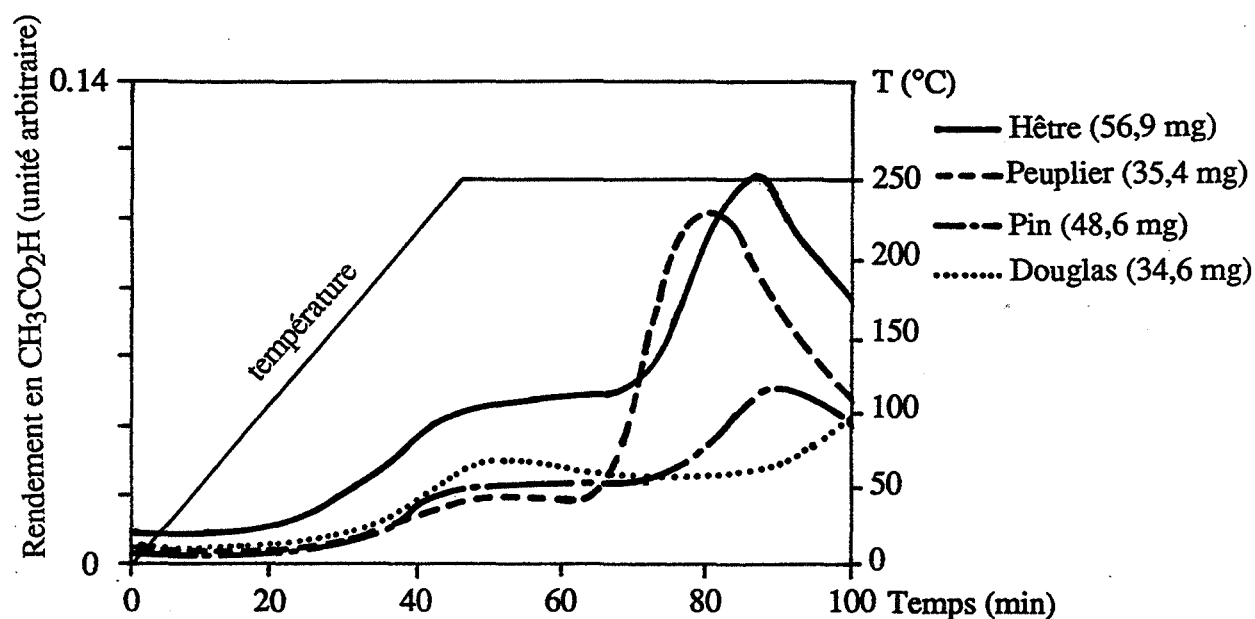


Fig. III.2.20. : Acide acétique dégagé par l'holocellulose de différentes essences (gamme appareil 10^{-10})

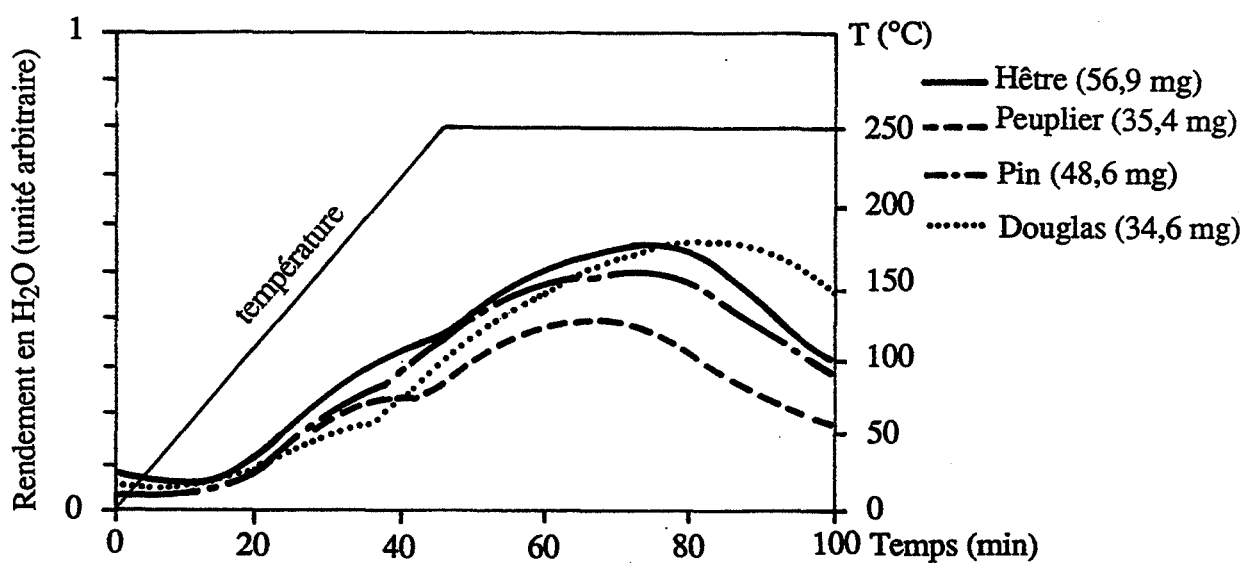


Fig. III.2.21. : Eau dégagée par l'holocellulose de différentes essences (gamme appareil 10^{-7})

Holocellulose	Produits émis (unité arbitraire * 10 ⁻⁹)		
	CO ₂	CH ₃ OH	CH ₃ CO ₂ H
Hêtre	147	6,6	0,49
Peuplier	173	14	0,54
Pin	162	9,4	0,26
Douglas	259	8,5	0,34

Tableau III.2.7. : Aires des pics correspondant à la quantité de produit émis rapportées à la masse unitaire des échantillons d'holocellulose

L'holocellulose de peuplier semble être le composé le plus riche en substituant 4-O-Méthyl puisqu'il produit le plus de méthanol (Tableau III.2.7.). La présence de ces nombreux groupements 4-O-Méthyl rendent l'holocellulose du peuplier plus fragile que celle du hêtre.

L'holocellulose du hêtre produit du méthanol en deux étapes (Fig. III.2.19.). La source d'acide 4-O-Méthyl-D-glucuronique n'explique pas les différences observées entre les deux feuillus.

L'holocellulose des feuillus dégage plus d'acide acétique que celle des résineux. En effet, les feuillus possèdent davantage de groupements acétyles que les résineux. Les glucomannanes des conifères et les xylanes des feuillus portent des groupements esters pouvant donner de l'acide acétique. Comme pour le bois, le dégagement d'acide acétique se produit en deux étapes avec deux vitesses différentes (Fig. III.2.20.). Le dégagement d'acide acétique de l'holocellulose de peuplier est plus précoce que celui de l'holocellulose de hêtre. La présence de nombreux acides uroniques dans l'holocellulose du peuplier (plus fort dégagement en dioxyde de carbone que pour l'holocellulose du hêtre) favorise la dégradation des groupes acétyl ester du xylose.

Ces deux étapes se retrouvent pour l'eau (Fig. III.2.21.). La deuxième est en grande partie due aux xylanes. La riche teneur en acide uronique de l'holocellulose de peuplier fragilise celle-ci et peut expliquer le fait que le maximum de dégagement en eau de l'holocellulose du peuplier se produit plus tôt que pour celle du hêtre. Le deuxième départ en eau débute plus tôt pour les résineux que les feuillus car les xylanes des résineux sont substitués par des arabinoses sensibles à la température contrairement à ceux des feuillus.

III.2.6. Etude de la dégradation des hémicelluloses

Pour comprendre la différence de comportement entre résineux et feuillus, notamment au niveau de l'holocellulose, nous étudierons la perte de masse et le dégagement gazeux des hémicelluloses au cours d'une montée en température et d'une isotherme.

N'ayant pas les moyens de les isoler, nous avons utilisé des hémicelluloses commerciales. Même si les composés sont, pour beaucoup, des produits issus du bois, ils peuvent avoir des comportements un peu différents de ceux *in situ* du fait de la manière de les isoler et de substitutions différentes qui peuvent exister. Mais cette étude nous donne néanmoins des indications concernant la fragilité des différentes hémicelluloses avec la température.

Perte de masse

Les acides D-galacturoniques et D-glucuroniques qui substituent les chaînes de xylane sont dégradés très rapidement, notamment l'acide D-galacturonique (Fig. III.2.24.). En effet, la molécule de glucose est beaucoup plus stable que celle du galactose. Ceci se retrouve pour les chaînes de glucane beaucoup plus stables thermiquement que les chaînes de galactane (Tableau III.2.7.).

Galactanes et mannanes, présents essentiellement dans l'holocellulose des résineux sous forme de galactomannane et de glucomannane, perdent tous les deux beaucoup plus de masse au cours de la montée en température que le xylane plutôt présent dans l'holocellulose des feuillus. En fin d'isotherme, la diminution de la masse de ces trois polymères est à peu près la même. La vitesse de dégradation du xylane est donc beaucoup plus lente que celle des mannane et galactane. Le galactane est le composé des homopolysaccharides étudiés qui se décompose le plus rapidement, et ce, en deux étapes (Fig. III.2.23.).

L'arabinogalactane se dégrade lui aussi rapidement lors de la montée en température contrairement aux observations de BEAL (69) pour lequel l'arabinogalactane n'a son maximum de vitesse de perte de masse que vers 305°C. L'arabinose serait une molécule assez fragile d'après DEGROOT (88). Or celle-ci substitue dans le bois les chaînes de xylandes des résineux (5 à 10%) et les chaînes de galactanes de quelques résineux.

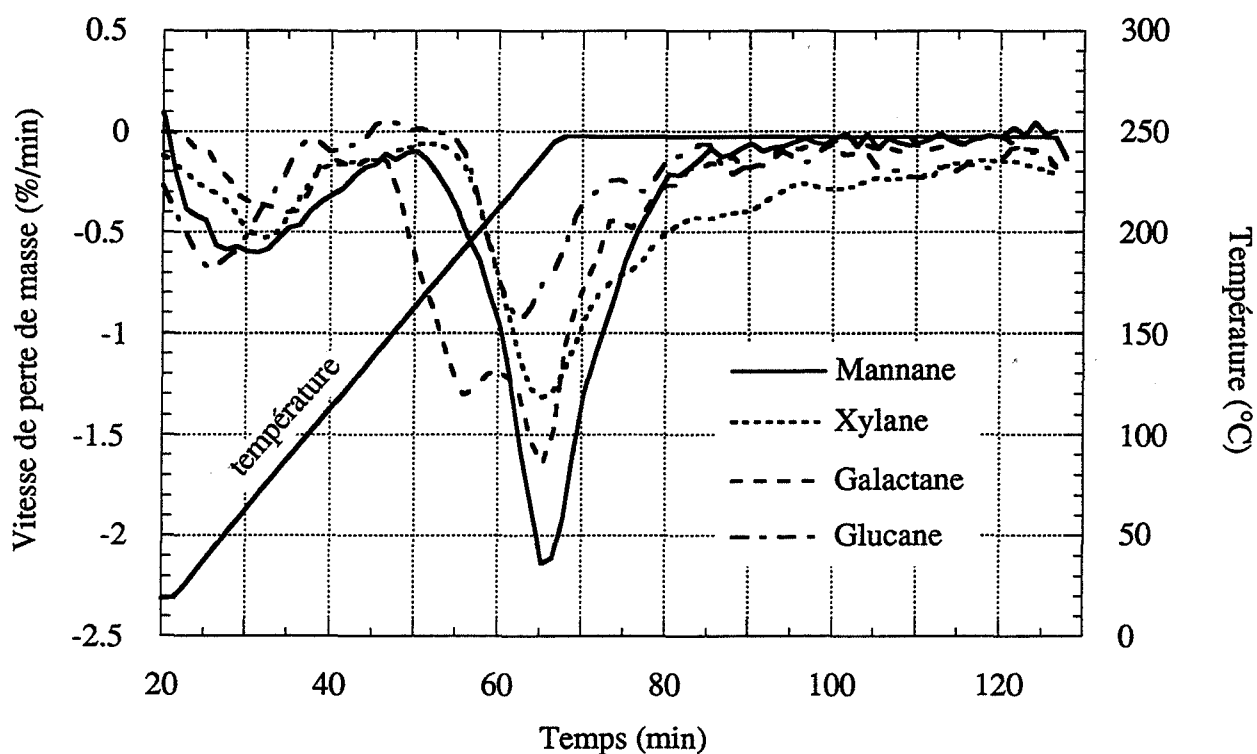


Fig. III.2.23. : Vitesse de perte de masse d'homopolysaccharides à 250°C (palier d'une heure) après une montée en température (vitesse de chauffage: 5°C/min)

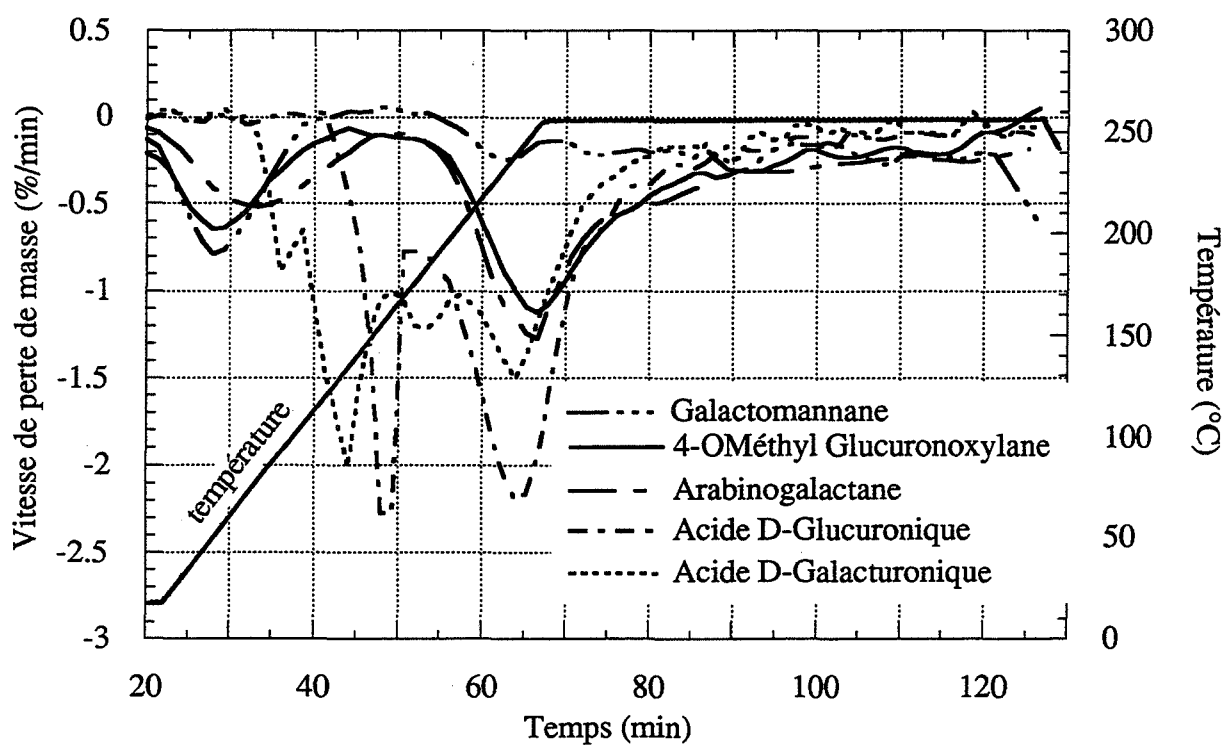


Fig. III.2.24. : Vitesse de perte de masse d'hétéropolysaccharides à 250°C (palier d'une heure) après une montée en température (vitesse de chauffage: 5°C/min)

Les données de PETTERSEN (83) sur la teneur en carbohydrates du douglas indiquent que ce bois est relativement riche en galactane. La présence du maximum de vitesse de perte de masse à 200°C sur le thermogramme de l'holocellulose du douglas et des thermogrammes des galactanes et acides galacturoniques confirme la présence de galactane en grande quantité dans le douglas et peut-être celle d'acides galacturoniques. Ces deux composés qui se dégradent très tôt (Fig. III.2.23. et Fig. III.2.24.) expliquent la perte de masse rapide et importante de l'holocellulose du douglas.

La présence de substitutions du type acide 4-O-Méthyl-D-glucuronique sur les chaînes de xylane favorise une dégradation rapide du polymère.

Hémicelluloses	Montée à 250°C	Palier à. 250°C			
		1/4 h	1/2 h	1 h	Perte globale
acide D-Galacturonique	42,3	6,3	8,5	10,85	53,15
acide D-Glucuronique	34,95	11,5	14,7	17,83	52,8
Arabinogalactane	21,1	10,1	15,6	22,6	43,7
Mannane	28,3	12	13,6	14,6	42,9
Xylane	16,7	12	17,5	23,7	40,4
4-OMéthylglucuronoxylane	18,4	11,15	15,9	20,9	39,3
Galactane	27	8,6	11,1	13,3	40,3
Glucane	14,4	5,6	8,4	11,6	26
Galactomannane	9,6	3	6,3	14,3	23,9

Tableau III.2.7. : Pertes de masse de diverses hémicelluloses au cours de la montée en température et en isotherme

Produits dégagés

Comme nous l'avons énoncé au § III.2.1.c., l'étude des gaz émis par les hémicelluloses a été réalisée à l'aide d'un autre montage, et les conditions opératoires nous ont obligé à travailler à

	vitesse maxi dégagement μ mol/g. min		dégagement μ mol/g		% masse départ		% perte de masse totale	remarque
	CO ₂	CO	CO ₂	CO	CO ₂	CO		
Glucane	414 (42)	207 (29)	343 (29)	176 (15)	1,5 (0,2)	0,5 (0,1)	49 (3,3)	
Xylane	1587 (181)	936 (87)	1674 (416)	1024 (294)	5,7 (4,6)	1,9 (1,4)	62 (0,8)	
Mannane	718 (163)	184 (44)	677 (69)	227 (96)	3,0 (0,3)	0,6 (0,3)	54 (0,1)	expansion 2cm
Galactane	984 (71)	225 (118)	1264 (210)	352 (98)	5,6 (0,9)	1,0 (0,3)	60	exp. 2 à 6 cm
4-O-Meglucuronoxylane	1133 (25)	884 (103)	1856 (467)	1265 (113)	8,2 (2)	3,5 (0,3)	66 (5)	
Galactomannane	378	121	168	58	0,7	0,2	27 (5)	exp. 2 à 9 cm
Arabinogalactane	172	89	158	55	0,7	0,15	33 (4)	exp. 2 à 15 cm
Ac. galacturonique	1357	280	1914	490	8,4	1,4	59	exp. 2 à 8 cm
Ac. glucuronique	3055	542	5997	1000	26,4	2,8	51	exp. 2 à 8 cm
Hêtre	301 (33)	188 (35)	471 (10)	276 (56)	2,1 (0,1)	0,8 (0,2)	45 (7)	

Tableau III.2.8. : Quantification des gaz émis au cours de la pyrolyse ménagée d'hémicelluloses à 300°C (écart-type)

des températures de 300°C au lieu de 250°C. Les gaz émis sont quantifiés grâce à un étalonnage (Annexe III.A.4.).

A des températures plus élevées, le glucane est nettement plus dégradé. Les mannanes et galactanes qui sont rapidement attaqués (195°C et 150°C respectivement), évoluent ensuite à plus haute température beaucoup plus lentement que le xylane (Tableau III.2.8). Ces observations permettent d'expliquer le fait que les hémicelluloses des feuillus sont dégradées à température plus élevée que celles des résineux (Fig. III.2.16.).

Le xylane est l'homopolymère qui produit le plus de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone. Le dégagement du dioxyde de carbone s'effectue en deux étapes (Fig. III.2.25.); le plus important intervient à haute température alors que pour le mannane et le galactane, le dégagement de dioxyde de carbone diminue déjà fortement. Le galactane est le premier qui produit du dioxyde de carbone (Fig. III.2.25.) et du monoxyde de carbone (Fig. III.2.27.). Ces dégagements s'effectuent en deux étapes comme pour la perte de masse. Ces résultats permettent en partie d'expliquer le dégagement de dioxyde de carbone de l'holocellulose du pin et du douglas qui s'effectue en deux étapes (Fig. III.2.17.) alors que pour les feuillus pauvres en galactose, il n'en existe qu'une seule étape. En effet, pour le xylane, la deuxième étape intervient à une température supérieure à 250°C. Le fort dégagement de dioxyde de carbone produit par le xylane s'explique par le fait que le xylane est isolé du bouleau et qu'il peut être substitué par des acides uroniques.

Nous constatons que les galactomannanes et arabinogalactanes dégagent peu de monoxyde et de dioxyde de carbone. Dans le premier cas, il perd peu en masse; et dans le deuxième cas, il émet certainement d'autres produits.

Seuls les xyloxyanes, les 4-O-Méthyl-D-glucuronoxyloxyanes et les galactanes émettent du méthanol en quantité suffisante pour être détecté. Le premier produit environ 1653 +/- 445 $\mu\text{mol/g}$ (vitesse maximum de dégagement : 983 +/- 32 $\mu\text{mol/gmin}$), le deuxième environ 1662 $\mu\text{mol/g}$ (vitesse maximum : 785 $\mu\text{mol/min}$) et le troisième 3083 +/- 1300 $\mu\text{mol/g}$ (vitesse maximum : 2870 +/- 1600 $\mu\text{mol/gmin}$). Un peu de méthanol est détecté pour l'acide glucuronique mais en si faible quantité qu'il n'est pas quantifiable. Pour les autres composés, il n'a pas été détecté. Dans le cas du 4-O-Méthyl-D-glucuronoxyloxyane, le méthanol a pour origine le groupement 4-O-Méthyl. Pour le xylane, l'hypothèse que le xylane se présente sous forme d'une chaîne de xyloxyes substitués par des acides uroniques méthylés est plausible. Quand au galactane, le méthanol provient certainement de son groupement CH_2OH alors que les mannoses ou les glucoses des chaînes sont souvent substitués sur les atomes C6.

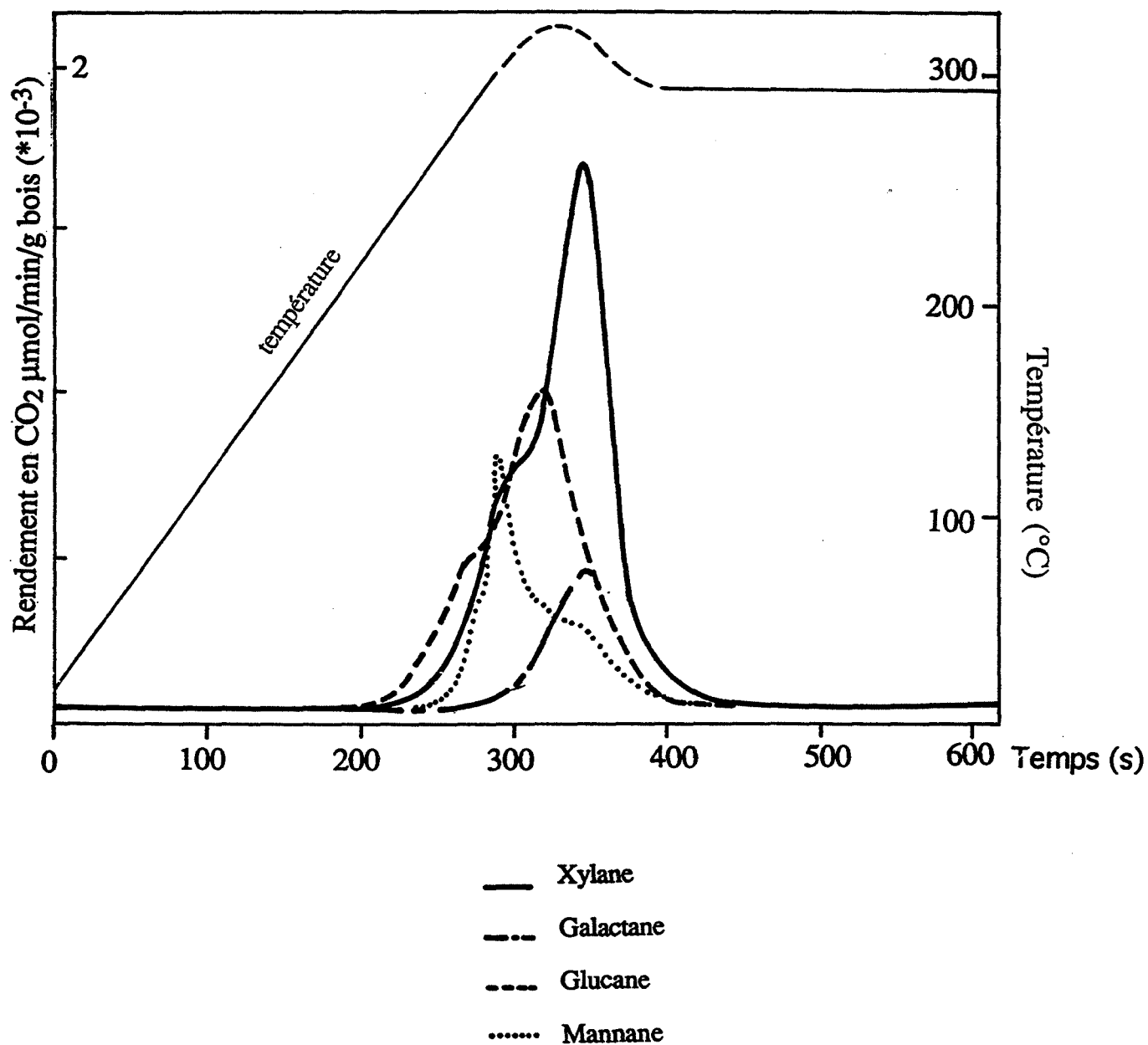


Fig. III.2.25. : Dégagement en dioxyde de carbone d'homopolysaccharides présents dans le bois

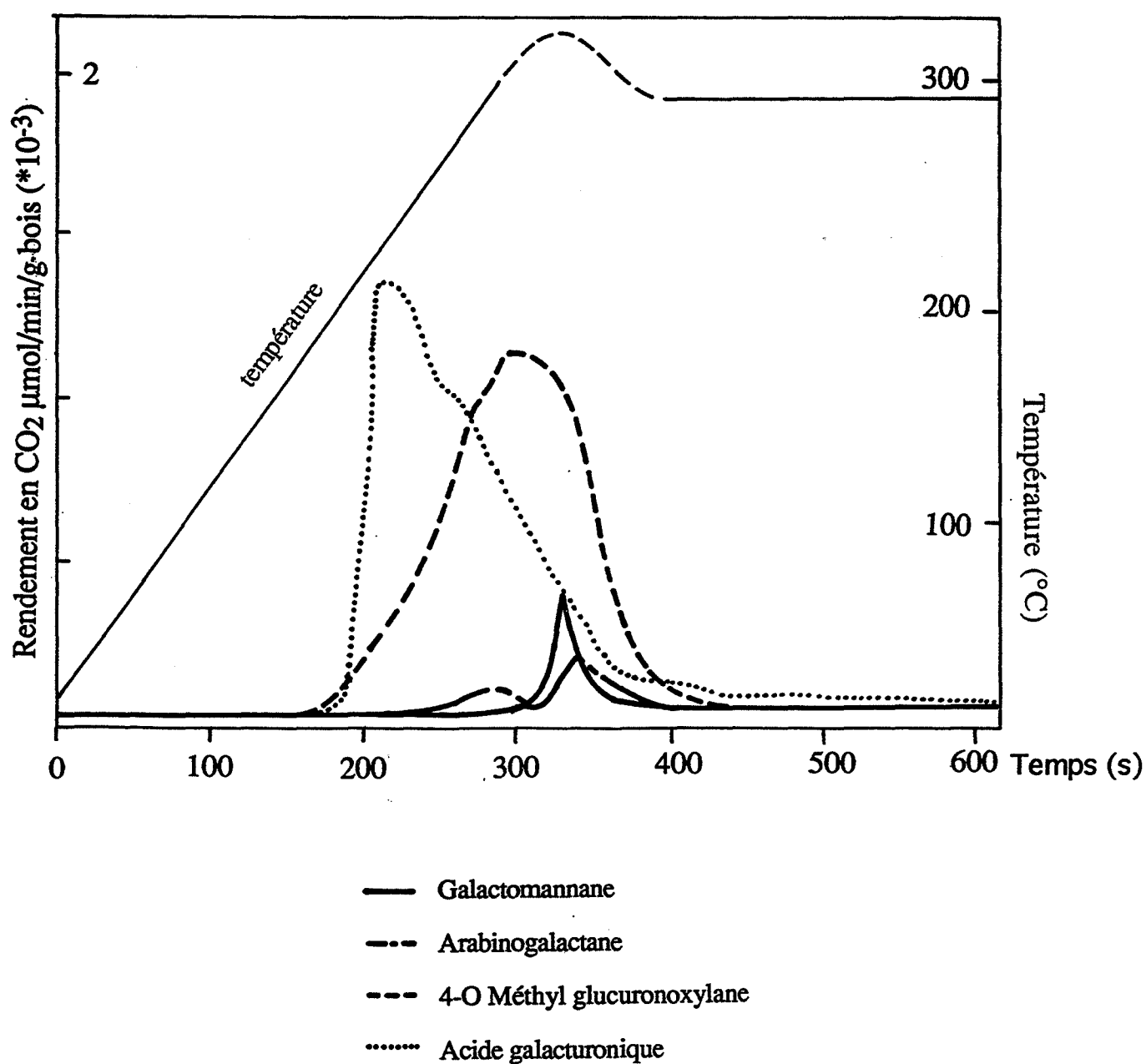


Fig. III.2.26. : Dégagement en dioxyde de carbone d'hétéropolysaccharides présents dans le bois

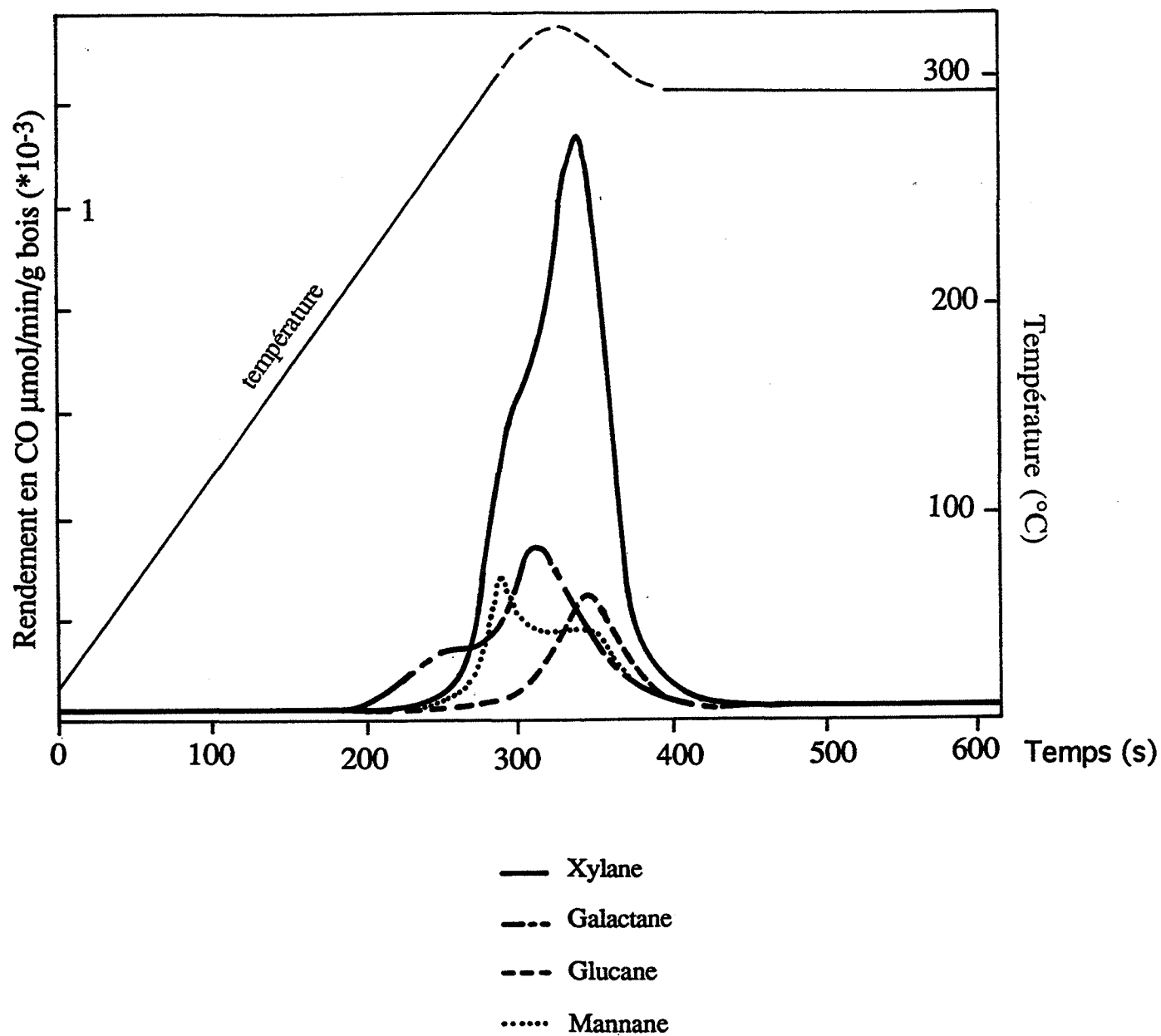


Fig. III.2.27. : Dégagement en monoxyde de carbone d'homopolysaccharides présents dans le bois

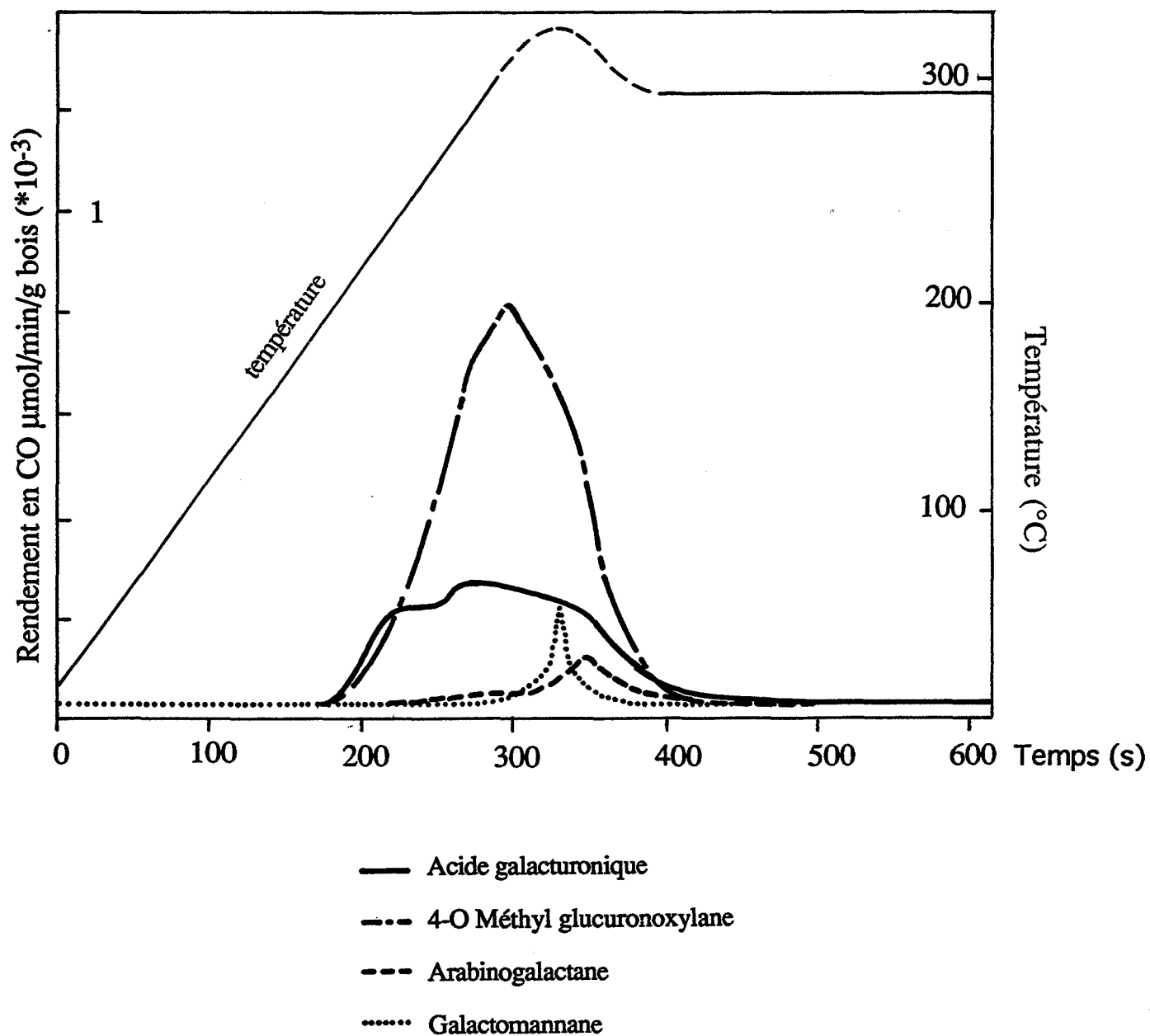


Fig. III.2.28. : Dégagement en monoxyde de carbone d'hétéropolysaccharides présents dans le bois

III.2.7. Conclusion

A partir de l'étude du bois de hêtre et de ses constituants (Fig. III.2.1. et III.2.2.), nous observons que la lignine se dégrade dès 150°C mais que sa perte de masse diminue beaucoup plus lentement que celle du bois et surtout que celle de l'holocellulose. Nous avons pu montrer que 15,5% de la perte de masse totale du bois provient de l'holocellulose, 2,5% des lignines et 3 à 4% des composés extractibles.

Le méthanol est produit par les lignines dès 150°C, l'acide formique par les hémicelluloses. Quant à l'acide acétique et le dioxyde de carbone, ils proviennent des lignines et de l'holocellulose en taux à peu près équivalents avec une légère supériorité néanmoins pour l'holocellulose.

Les résineux sont dégradés à plus basse température que les feuillus bien que leur perte de masse soit à peu près la même jusqu'à 250°C. Cependant, le maximum de vitesse de perte de masse se situe à 315°C pour les résineux et 280°C pour les feuillus.

A 250°C, le douglas est beaucoup moins fragile que les autres essences alors que le peuplier l'est davantage.

Au niveau des dégagements gazeux, la principale différence entre les essences est dans le départ d'acide acétique plus faible pour les résineux que pour les feuillus. L'émission d'eau est par ailleurs plus importante pour les résineux, elle provient des arabinoses et des acides uroniques, et elle est produite en deux étapes pour les feuillus (la deuxième étape correspondant à la dégradation des groupements acétyl ester des xylose en plus des acides uroniques).

L'holocellulose des résineux se dégrade plus rapidement que celle des feuillus, notamment celle du douglas qui est très fragile. En effet, le douglas est riche en arabinane et galactane qui d'après l'étude des hémicelluloses se décomposent à basse température.

Pour les feuillus, l'holocellulose du peuplier est davantage attaquée que celle du hêtre. Deux explications sont possibles: comparativement au hêtre, le bois de peuplier est plus riche en galactane, acides uroniques et en groupements 4-O-Méthyl qui se décomposent rapidement et il présente moins de xylane dont la vitesse de dégradation est lente.

Les résineux sont beaucoup plus riches en lignines que les feuillus et la résistance thermique plus élevée des lignines de résineux (en particulier la lignine du douglas qui présente moins de fonctions méthoxy) masque la plus grande fragilité de leur holocellulose. La fragilité des hémicelluloses des résineux explique la légère perte de masse qui débute à plus basse température pour le bois des résineux.

Pour prévoir le comportement du bois d'une essence au cours du traitement thermique, il faut non seulement connaître ses taux de lignines et d'hémicelluloses, composés responsables des différences observées entre résineux et feuillus, mais aussi la nature de ses hémicelluloses qui peut expliquer les différences de comportement des essences au sein même d'une classe (peuplier- hêtre ou pin-douglas).

En effet, pour un taux de lignines comparable, si les bois sont riches en mannane, en substituant comme les acides uroniques, les groupements acétyles et 4-O-Méthyl, les galactoses ou les arabinoses, alors ils seront plus fragiles qu'un bois riche en xylose à une température n'excédant pas 250°C.

Une étude plus détaillée des hémicelluloses isolées à partir des différentes essences et non commerciales permettrait de compléter cette approche, ainsi qu'une étude de la constitution des différentes lignines (rapport syringyle sur guaïacyle).

Bande cm ⁻¹	Attributions et remarques	Auteurs
<u>Carbohydrates</u>		
680	tension des liaisons C-OH extérieures au plan dans cellulose	(1)
895	carbone primaire dans cellulose (C) et hémicelluloses (H)	(1)
1050	tension des liaisons C-O (C + H)	(1)
1110	association de bande OH (C + H)	(1)
1160	bande des C-O-C (C + H)	(1)
1325	vibration des CH ₂ (C)	(1)
1370	rotation des CH ₂ (C + H)	(1)
	fonctions acétyles des xylanes	(4)
1425	vibration des CH ₂ (C) - Cisaillement	(1)
1460	rotation des CH ₂ (dans xylane)	(1)
	absorbance faible par rapport à celle des lignines à cette longueur d'onde	cf. III.3.3.
1730	carbonyles non conjugués aux noyaux aromatiques	CHOW (71), (2) De GROOT (85)
	- carboxyles	
	- esters 1740 → groupes acétyles des xylanes	
	1720 → esters + acides uroniques des xylanes	(4)
2920/2980	vibration des liaisons C-H aliphatiques et aromatiques	(1) (3) (5)
3400	liaisons O-H	(1) (3)
<u>Lignines</u>		
770	noyaux p-hydroxybenzoïques	(4)
810	noyaux aromatiques substitués en 1,3,4 (résineux)	(1)
830	noyaux aromatiques substitués en 1,3,4,5 (feuillus)	(1)
870	noyaux aromatiques substitués en 1,3,4 (résineux)	(1)
910	unités syringyles (visible uniquement sur la lignine isolée)	cf. III.3.3.
1030	noyaux aromatiques guaïacyles	(4)
1125	noyaux aromatiques syringyles (interférence des polyosides)	(4)
	vibration des C-O dans les éthers aryl-alkyl Ar-OCH ₃	(5)
1180	épaulement dû à des groupements éthers	(5)
1230	unités syringyles	(1)
	(les unités guaïacyles absorbent peu et légèrement plus bas en longueur d'onde)	cf. III.3.3.
	fonctions éthers des aryl-alkyl et C-O des fonctions phénoliques	(5)
1270	unités guaïacyles non condensées et esters p-hydroxybenzoïques	(1) (3) (4)
1330	unités syringyles.	FENGEL (83)
	(Bande plus prononcée pour les unités à fonctions phénoliques libres)	(4), cf. III.3.3.
	OH et C-O des phénols et alcools tertiaires	(5)
1420	noyaux aromatiques. Bande plus prononcée pour les syringyles	cf. III.3.3.
	fonctions C-H des OCH ₃	(5) (4)
1460	déformation des CH ₃ des unités syringyles et guaïacyles.	(3)
	(bande plus prononcée pour les unités syringyles et pour les unités à fonctions phénoliques libres)	cf. III.3.3., (4)
1505-1520	noyaux aromatiques	(1)
	1505 → unité syringyle	(5)
	1515-1520 → unité guaïacyle	(5) (3)
1595-1605	noyaux aromatiques	(1) (3)
	(la bande de vibration à 1595 cm ⁻¹ est exacerbée en cas de structure conjuguée au noyau)	(4)
1660	carbonyles - cétones conjuguées avec le cycle benzénique	(1) (3)
	- aldéhydes	(3)

Tableau III.3.1. Attribution des bandes d'absorption IR du bois.

III.3. ANALYSE PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE DE L'ÉVOLUTION DES GROUPES FONCTIONNELS DU BOIS EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Le bois subit au cours du traitement thermique des changements de structure et de composition chimique au niveau de ses hémicelluloses, lignines ... qui peuvent être observés par spectrométrie infrarouge (cf. Annexe III.B.1.). En effet, les molécules sont identifiées par les vibrations de leurs atomes les uns par rapport aux autres à une "fréquence propre". Ces fréquences de vibration correspondent au domaine compris entre 600 et 4000 cm^{-1} . Avant de réaliser toute étude, il est nécessaire de rappeler les attributions des principales bandes observées pour cette gamme de fréquence (cf. Tableau III.3.1.) :

- à l'aide des données de la littérature [KUO 88 (1), MICHELL 88 (2), NASSAR 84 (3), LAPIERRE 86 (4), PUECH 78 (5)],
- à l'aide de l'examen des spectres obtenus à partir de lignines, holocelluloses, cellulose et bois extraits (cf III.3.3.).

Afin de simplifier le tableau III.3.1., nous l'avons divisé en deux parties, la première traite des bandes attribuables aux carbohydrates, la seconde des bandes dues aux lignines. Nous retrouvons les bandes caractéristiques du bois dues aux liaisons C-H, C-C, C=C, C-O-, C=O, O-H...

Quelques particularités: d'après JENKIN (76), les groupes carboxyles qui absorbent vers 1730 cm^{-1} donnent d'autres vibrations vers 1400 cm^{-1} , un doublet entre 1300 et 1200 cm^{-1} et une bande étroite entre 930 et 980 cm^{-1} .

Selon KUO (88), les groupes carbonyles (1730 cm^{-1}) sont présents dans le xylane et expliquent la bande plus intense pour le chêne que pour le douglas à 1730 cm^{-1} .

CHOW (71a) détecte une bande à 1630 cm^{-1} qui peut être affectée par l'absorption d'eau et le squelette aromatique des lignines mais qu'il attribue aux polyphénols et aux composés du type flavonoïde [CHOW 71b].

L'intensité des bandes du noyau aromatique (1500 et 1600 cm^{-1}) est très influencée par l'environnement du noyau aromatique [FECKEL 81].

Nous avons utilisé plusieurs techniques infrarouges pour caractériser les bois naturel et rétifé (réflexion diffuse, photoacoustique et transmission). Nous les comparerons après avoir indiqué le matériel utilisé, l'échantillonnage et les conditions expérimentales.

L'influence du traitement thermique sur le bois de hêtre et ses constituants sera étudiée en réflexion diffuse. Cette étude sera étendue à d'autres essences : peuplier, pin, douglas afin de mettre en évidence les différences de comportement entre essences au cours de la pyrolyse ménagée.

Même si les échantillons traités à différentes températures sont rigoureusement pris dans le même morceau de bois, du fait de la variabilité du bois, il est très difficile d'obtenir des échantillons parfaitement identiques et la comparaison de ceux-ci s'avère délicate. Pour surmonter cette difficulté, les transformations physico-chimiques du bois ont été observées en continu au cours de la montée en température lors de quelques essais réalisés à l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy à l'aide d'un appareil infrarouge à transformée de Fourier (F.T.I.R.) équipé d'une cellule chauffante.

III.3.1. Matériel et méthode

Les instruments utilisés dans cette étude consistent en un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (F.T.I.R.) "BioRad" avec des accessoires de transmission et de réflexion diffuse (D.R.I.F.T.) et une cellule de photoacoustique (P.A.S.) "BioRad". (cf. Annexe III.B.1.).

Les spectres sont obtenus par un moyennage de 16 spectres en réflexion diffuse et transmission et 64 spectres en photoacoustique. La résolution est de 8 cm^{-1} (sensibilité : 2 ; filtre 4,5 kHz ; délais : 3 s ; vitesse du scan : 5 kHz).

L'atmosphère doit être parfaitement sèche pour éviter toute trace d'eau qui interférerait avec les bandes propres au bois, notamment en photoacoustique pour laquelle il n'y a pas soustraction d'un essai à blanc (référence).

En D.R.I.F.T. et transmission, l'atmosphère est séchée grâce à des piézoélectriques. Pour ces deux techniques, un blanc, qui est automatiquement soustrait du spectre de l'échantillon, est réalisé avec du bromure de potassium avant chaque série de mesure (poudre dans le 1er cas et pastille de KBr dans le second). En photoacoustique, l'hélium N55 (ce gaz a été sélectionné pour l'optimum d'efficacité du signal généré [KUO 88]), séché, est utilisé comme gaz de purge pendant une demi-heure. Le spectre obtenu après deux heures de purge est similaire.

Les échantillons utilisés ont été traités thermiquement sous atmosphère inerte dans le pilote "Lévêque" (cf. II.2.) sous forme de barreaux de 90 mm de long et d'une section de 40 par 50 mm. Les poudres sont obtenues par broyage à l'aide d'un broyeur à couteau puis d'un broyeur à palet.

En D.R.I.F.T., tous les échantillons broyés ont une granulométrie inférieure à 40 microns. Un des facteurs les plus importants en D.R.I.F.T. est la granulométrie. Comme la densité optique diminue avec la taille des particules, il est nécessaire de standardiser celles-ci pour faire une étude sur l'évolution du matériau [KUO 88] (cf. Annexe III.B.5.).

Les échantillons massifs utilisés en D.R.I.F.T. sont les mêmes que ceux utilisés en P.A.S. et sont des petits cylindres de 7 mm de diamètre et 3 mm de hauteur.

En transmission, les échantillons sont pastillés sous pression mélangés à du bromure de potassium comme liant. La concentration optimale en bois (poudre de 40 μ environ) doit être d'environ 1% pour avoir un mélange plus homogène. Les meilleurs spectres sont obtenus pour des pastilles de masse comprise entre 230 et 260 mg ; la masse choisie a été de 240 mg.

Tous les échantillons, poudres ou massifs sont mis en étuve à 100°C pour éliminer toute trace d'eau absorbée et mis dans un dessicateur pendant 1 heure avant le passage au spectromètre. Nous avons supposé que le matériau n'était pas modifié à cette température.

Chaque échantillon est analysé au minimum à trois reprises afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

III.3.2. Comparaison des diverses techniques utilisées

Diverses techniques spectrométriques infrarouge permettent l'étude du bois (cf. Annexe III.B.1.).

La transmission (cf. Annexe III.B.2.), présente quelques désavantages. En effet, la forte densité optique du bois et sa propriété de dispersion de la lumière rendent la préparation de l'échantillon délicate. Le bois est mélangé à du KBr et pressé sous forme de pastille, ce qui peut détruire certaines tensions dans le matériau et en induire d'autres. De plus, l'inhomogénéité des particules dans la pastille est une source d'erreur importante notamment pour les bas nombres d'onde (4000-1800 cm^{-1}) [ABOTT 88].

En F.T.I.R., différents accessoires ont été commercialisés pour l'étude des solides. Trois techniques ont été utilisées pour l'étude du bois : la réflexion totale atténuée (A.T.R.), la photoacoustique (P.A.S.) et la réflexion diffuse (D.R.I.F.T.).

L'A.T.R. nécessite des échantillons à surface plane et lisse, les contacts entre échantillon et cristal doivent être excellents. C'est le principal désavantage de cette technique, c'est pourquoi, nous ne l'avons pas utilisé.

En P.A.S. (cf. Annexe III.B.3.), la profondeur de pénétration du rayon incident est proportionnelle à la capacité calorifique et à la conductivité thermique de l'échantillon, ainsi qu'à la modulation de fréquence du rayon incident (elle-même dépendante de la vitesse du miroir). Elle se situe, pour le bois, à 56 μm de profondeur [KUO 88].

La D.R.I.F.T. (cf. Annexe III.B.4.) est une méthode d'analyse qualitative et quantitative de l'étude des surfaces. Ces dernières doivent être rugueuses afin de disperser la radiation incidente (cf. annexe III.B.4.).

Pour toute étude quantitative, une théorie générale est développée par KUBELKA et MUNK reliant la concentration de l'échantillon et la réflectance diffuse, de la même manière que la loi de Beer-Lambert en transmission. La relation de KUBELKA-MUNK est la suivante:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (31)$$

où $f(R_{\infty})$: réflectance de l'échantillon pour une épaisseur infinie
 R_{∞} : réflectance de l'échantillon
 s : coefficient de diffusion
 k : coefficient d'absorption.

La relation entre le coefficient d'absorption et $f(R_{\infty})$ est linéaire si le coefficient de diffusion est constant. Ce dernier dépend de la taille des particules.

Pour un échantillon dilué dans une matrice non absorbante :

$k = 2,303 c$ d'où

$$f(R_{\infty}) = \frac{c}{k'} \quad (32)$$

$k' = s/2,303$

et c est la concentration de l'échantillon.

Jusqu'à une certaine gamme de concentration (cf. Annexe III.B.5.), l'analyse quantitative est possible en utilisant la loi de KUBELKA-MUNK.

III.3.2.a. Etude des spectres: Transmission - réflexion diffuse

Si les spectres obtenus en réflexion diffuse sont tracés selon la fonction de KUBELKA-MUNK, ceux-ci ressemblent aux spectres obtenus en transmission et exprimés en absorbance.

Si la poudre de bois n'est pas diluée dans du KBr en D.R.I.F.T., des différences notables apparaissent au niveau de l'intensité des bandes pour des longueurs d'onde comprises entre 2400-3300 cm^{-1} et 200-1200 cm^{-1} . Nous faisons ainsi les mêmes observations que MICHELL (91).

Par contre, si la poudre est diluée dans du KBr pour les deux échantillonnages, les spectres obtenus avec les deux techniques sont tout à fait comparables. Les bandes ont la même position et les intensités relatives sont très proches.

La différence entre les deux peut être attribuée à l'effet de la taille des particules et l'écart dû à l'équation de KUBELKA-MUNK qui ne peut être utilisée que si l'échantillon absorbe moyennement et si la taille des particules est contrôlée [FULLER 78].

III.3.2.b. Réflexion diffuse - Photoacoustique

S'il n'y a pas saturation et si les profondeurs de pénétration sont comparables dans les deux techniques, seule une légère augmentation des intensités relatives apparaît aux basses fréquences en photoacoustique. Aux modulations de fréquence normalement employées, la photoacoustique n'est pas une technique pour observer les surfaces. L'effet de saturation peut être important [KRISHMAN 82].

Le spectre obtenu en photoacoustique est identique à celui obtenu en réflexion diffuse sur des poudres passées sans KBr. Ainsi, que nous analysons la surface en D.R.I.F.T., ou la masse en P.A.S. (56 μm de profondeur environ), les mêmes phénomènes sont enregistrés.

III.3.3. Influence du traitement thermique sur les constituants du bois de hêtre

Plusieurs auteurs ont étudié l'évolution des spectres infra-rouge de lignines isolées [NASSAR 84, DOMBOURG 78] ou de modèle de lignines [KOSCHOVA 78] mais très peu ont réalisé une étude précise sur l'évolution des autres composés du bois ou du bois lui-même dans le domaine de température du traitement. Seul CHOW (71b) a étudié l'évolution de la bande à 1730 cm^{-1} du sapin à différentes températures ($100\text{--}240^\circ\text{C}$) en fonction du temps. Il observe une faible diminution d'intensité de la bande à 1730 cm^{-1} au bout de 290 min à 150°C , de 75 min à 180°C ou de 15 min à 240°C , suivi d'une légère augmentation qui correspond à une carboxylation oxydative. Sous oxygène, ces temps sont beaucoup plus courts pour les basses températures. Cela suggère qu'au dessus de 180°C , les effets de pyrolyse et d'oxydation se retrouvent, alors qu'à basse température, le bois est surtout affecté par l'oxydation.

III.3.3.a. Comparaison des spectres d'holocellulose, α -cellulose, lignine de Klason et lignine dioxane du bois de hêtre.

Nous retrouvons les bandes d'absorption citées dans le tableau III.3.1 ; les principales et les plus caractéristiques sont redéfinies ci-dessous avec les longueurs d'onde précises trouvées lors des essais ; lignine de Klason et lignine dioxane ont des spectres tout à fait semblables (Fig. III.3.1). A 910 , 1230 et 1330 cm^{-1} , nous retrouvons les bandes d'absorption des unités syringyles présentes uniquement dans la lignine des feuillus, ainsi que la substitution en 1, 3, 4, 5 des noyaux aromatiques des feuillus à 830 cm^{-1} . Les bandes à 1500 et 1600 cm^{-1} des noyaux aromatiques sont aussi caractéristiques des lignines.

La bande à 1460 cm^{-1} est beaucoup plus prononcée pour les lignines que pour les carbohydrates pour lesquels seul un épaulement est visible. Elle est attribuée à la déformation des groupements méthyles des unités syringyles. La bande à 1660 cm^{-1} , qui correspond aux fonctions carbonyles conjuguées avec le cycle benzénique, n'est présente que sur le spectre des lignines. Les lignines absorbent légèrement à 1720 cm^{-1} alors que les hémicelluloses donnent une bande caractéristique très intense à 1740 cm^{-1} (groupes acétyles). La bande à 1370 cm^{-1} correspond à une rotation des méthylènes présents dans les carbohydrates.

A 1240 cm^{-1} , nous observons une bande pour l'holocellulose que nous ne retrouvons pas pour l' α -cellulose et qui est présent pour le xylane (pas distinct pour le bois). Un autre pic caractéristique des carbohydrates est présent à $1190\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$.

Les carbohydrates absorbent aussi à 630 , 660 et 898 cm^{-1} (carbone primaire) de façon caractéristique.

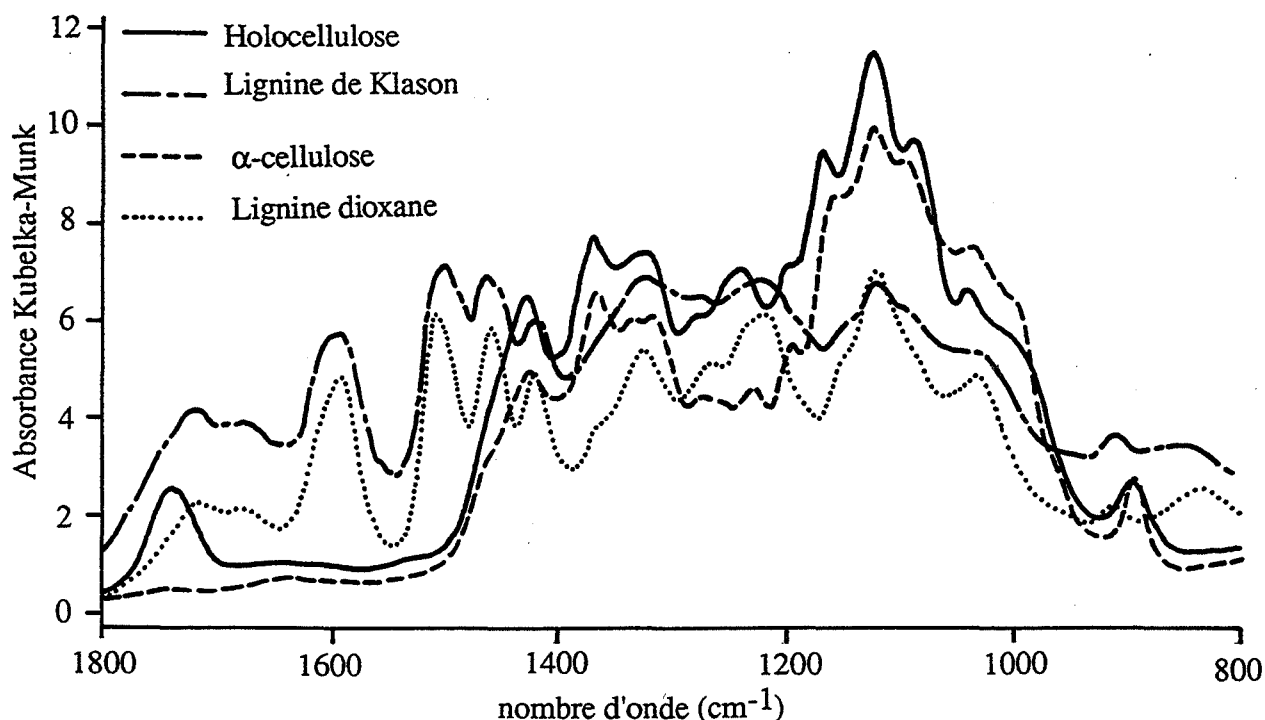


Fig. III.3.1. : Spectres de plusieurs constituants du bois de hêtre

Dans la zone des forts nombres d'onde du spectre ($2500-4000\text{ cm}^{-1}$), 2937 cm^{-1} (C-H aromatiques) et 2836 cm^{-1} sont deux bandes caractéristiques des lignines alors que les carbohydrates absorbent vers 2893 cm^{-1} (C-H aliphatiques). A 3450 cm^{-1} (liaison OH), tous les composés étudiés possèdent une bande alors que seuls les carbohydrates absorbent à 3289 cm^{-1} .

L'intensité de ces bandes très influencée par l'humidité des matériaux ne sera pas analysée systématiquement lors des études bien que les composés étudiés soient séchés avant l'essai.

III.3.3.b. Influence de la température sur les lignines de Klason

Les lignines sont isolées à partir de sciures de bois traitées 30 minutes dans le réacteur de laboratoire (cf. partie II.2.).

Les principales modifications interviennent au niveau des fonctions carbonyles conjuguées avec le cycle benzénique (1660 cm^{-1}). Elles ont disparu à 240°C (Fig. III.3.2) en participant à des condensations ou en étant masquées par la forte absorbance à 1720 cm^{-1} qui s'intensifie à 240°C . En effet, une importante carboxydation de la lignine se traduit par une très forte augmentation de l'intensité de cette bande à 240°C . Elle provient d'un groupe hydroxyle primaire et d'une fonction

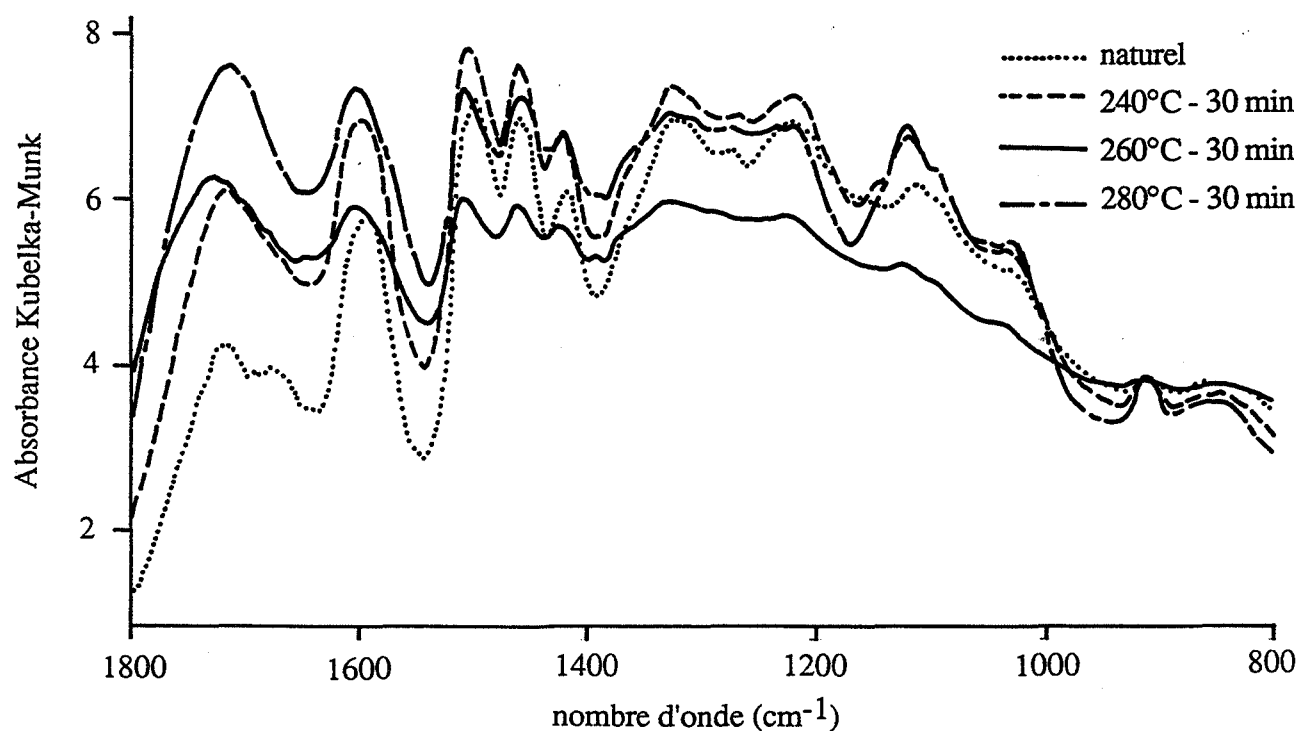


Fig. III.3.2. : Spectres de la lignine de Klason de hêtre naturel et traité à différentes températures pendant 15 min

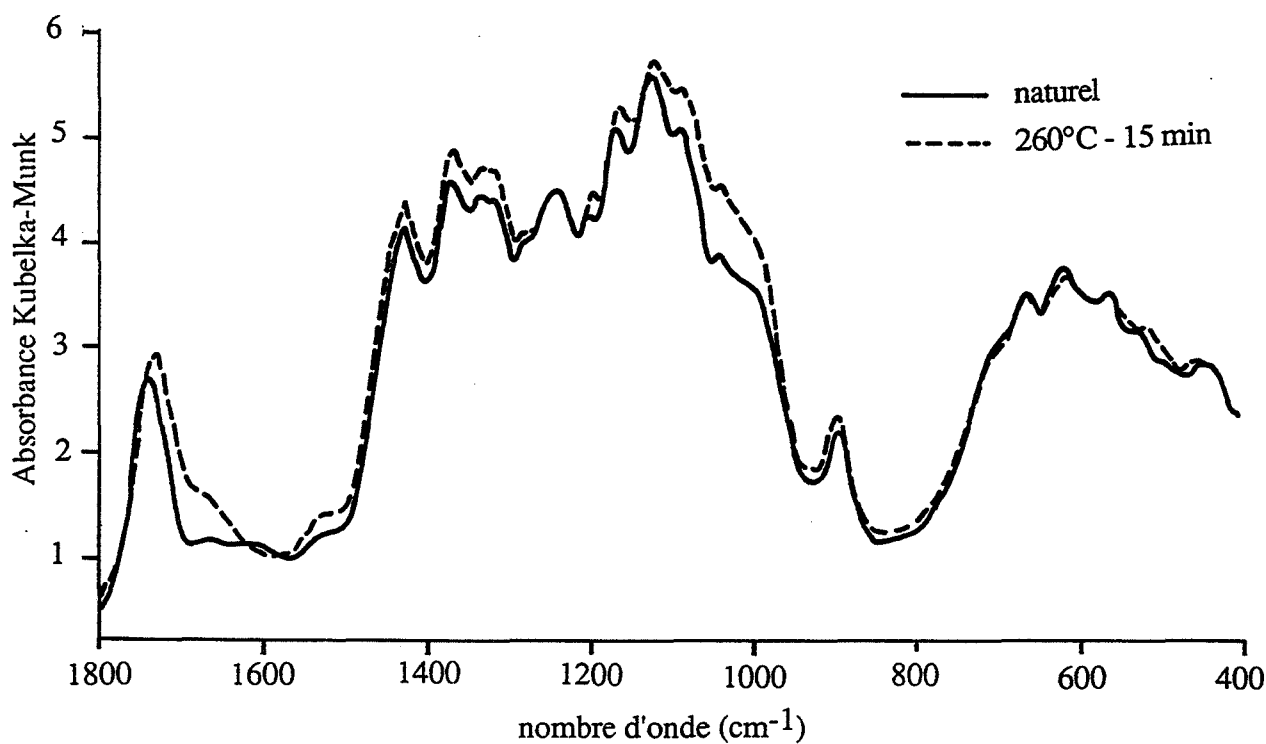


Fig. III.3.3. : Spectres de l'holocellulose de hêtre naturel et rétifé à 260°C pendant 15 min

aldéhyde [CHOW 71a]. A 260°C, cette oxydation évolue peu puis devient à nouveau intense à 280°C.

Au niveau des noyaux aromatiques, à 240°C, l'intensité augmente fortement pour la bande à 1600 cm^{-1} , plus faiblement pour la bande à 1500 cm^{-1} . Il semble que des double liaisons se rompent à 260°C pour à nouveau se reformer à 280°C. A 260°C la bande à 1500 cm^{-1} diminue plus fortement que celle à 1600 cm^{-1} .

Un déplacement de ces deux bandes vers les hautes fréquences est déjà observé à 240°C mais il est surtout important à 260°C (à 260°C et 280°C, les longueurs d'onde des bandes des noyaux aromatiques sont voisines).

Les absorbances des unités syringyles (1330 cm^{-1}) et des unités non condensées de type guaïacyle à 1270 cm^{-1} diminuent à 260°C. Les liaisons C-O des éthers aryl-OCH₃ à 1125 cm^{-1} voient leur nombre d'onde déplacé vers les basses fréquences pour les températures de traitement de 260 et 280°C. L'intensité de cette bande baisse déjà à 240°C puis plus nettement à 260 et 280°C. Le même déplacement est observé à 1225 cm^{-1} pour un autre type de vibration des fonctions C-O-C des éthers aryl-alkyl et des fonctions C-O phénoliques. A 260°C, et de manière plus évidente à 280°C, ce pic se scinde en deux en donnant une bande à 1233 cm^{-1} et une autre à 1220 cm^{-1} . A 260 et 280°C, un épaulement à 1180 cm^{-1} dû à des groupements éthers aryl-alkyl disparaît ainsi qu'à 1155 cm^{-1} . Les liaisons éthers sont moins stables si des fonctions méthoxyles sont présentes sur le noyau aromatique et des groupes hydroxyles en position para des liaisons benzyl-éther [KOSIKOVA 78]. Les substituants en 1, 3, 4, 5 du noyau aromatique absorbant à 830 cm^{-1} sont dégradés à 240°C mais surtout à 260 et 280°C ainsi qu'à 910 cm^{-1} .

Nous pouvons observer à 1391 cm^{-1} l'apparition d'un pic à 260°C qui diminue à nouveau à 280°C.

Les liaisons C-H des OCH₃ (1425 cm^{-1}) et des CH₂ et CH₃ (1460 cm^{-1}) sont dégradées et leur intensité baisse sensiblement avec la température.

Dans les hautes fréquences, la bande à 3400 cm^{-1} ne semble pas modifiée sauf à 260°C, température pour laquelle l'absorbance des fonctions hydroxyles diminue. La même observation est faite pour la bande à 2937 cm^{-1} (C-H aromatiques).

III.3.3.c. Influence de la température sur l'holocellulose

L'holocellulose est isolée à partir de bois de hêtre naturel et rétifé à 260°C (15 min) selon le protocole du § II.2.

A 1675 cm^{-1} , nous observons l'apparition d'un épaulement à 260°C (Fig. III.3.3).

III.3.3.d. Influence de la température sur la cellulose

Cette étude est faite sur de la cellulose commerciale microcristalline "Sigma". Le spectre est identique à celui de l' α -cellulose isolée du bois (cf. III.3.3.a). Avant d'étudier les effets de la température sur la cellulose, nous aborderons brièvement l'influence de la cristallinité de la cellulose sur le spectre IR. Un développement sur la cristallinité de la cellulose étant fait au § III.4. Pour cela, nous avons détruit mécaniquement la cellulose microcristalline par broyage de durée variable (1-5-10 min). L'épaule à 2940 cm^{-1} s'atténue et l'intensité de la bande à 2893 cm^{-1} diminue lorsque la cristallinité est plus faible. A 3400 cm^{-1} un déplacement vers les hautes longueurs d'onde est observé mais les fonctions hydroxyles ne sont pas dégradées.

Dans l'ensemble, les intensités des bandes ($1485, 1370, 1340, 1310, 1280, 1245, 1235\text{ cm}^{-1}$) diminuent avec la cristallinité.

A 1425 cm^{-1} (vibration des CH_2 de la cellulose), en plus d'une intensité plus faible, le pic s'élargit avec la diminution de la cristallinité. Cette bande sera utilisée pour déterminer l'indice de cristallinité de la cellulose à partir d'une courbe étalon déterminée par diffraction des RX dans le § III.4.

Les fonctions C-O-C à 1160 cm^{-1} absorbent davantage lorsque la cellulose est moins cristalline. Les mêmes observations sont faites à 895 cm^{-1} (carbone primaire), l'augmentation de l'intensité de la bande est cependant bien moins marquée.

Effet de la température sur la cellulose

La cellulose microcristalline a été traitée thermiquement dans une thermobalance TG-DSC 111 sous azote pendant 15 min à différentes températures. Pour les températures étudiées, aucune modification significative n'est observée jusqu'à 260°C (Fig. III.3.4.). A 280°C , deux pics apparaissent : l'un à 1710 cm^{-1} et l'autre à 1613 cm^{-1} . Le premier peut correspondre à une carboxylation oxydative du groupe hydroxyle du carbone C6 de la cellulose. Le deuxième peut correspondre à la formation de double liaisons.

L'intensité de ces deux bandes sont très importantes à 305°C , indiquant que la cellulose est alors modifiée. Nous observons par ailleurs une très forte diminution de la bande à 1425 cm^{-1} (C-O-C), à 895 cm^{-1} (carbone primaire), $1370, 1340, 1310, 1280, 1245, 1205\text{ cm}^{-1}$. Quelques bandes apparaissent à $1065, 922\text{ et }778\text{ cm}^{-1}$ qui sont certainement dues à des produits de dégradation formés au cours de la pyrolyse.

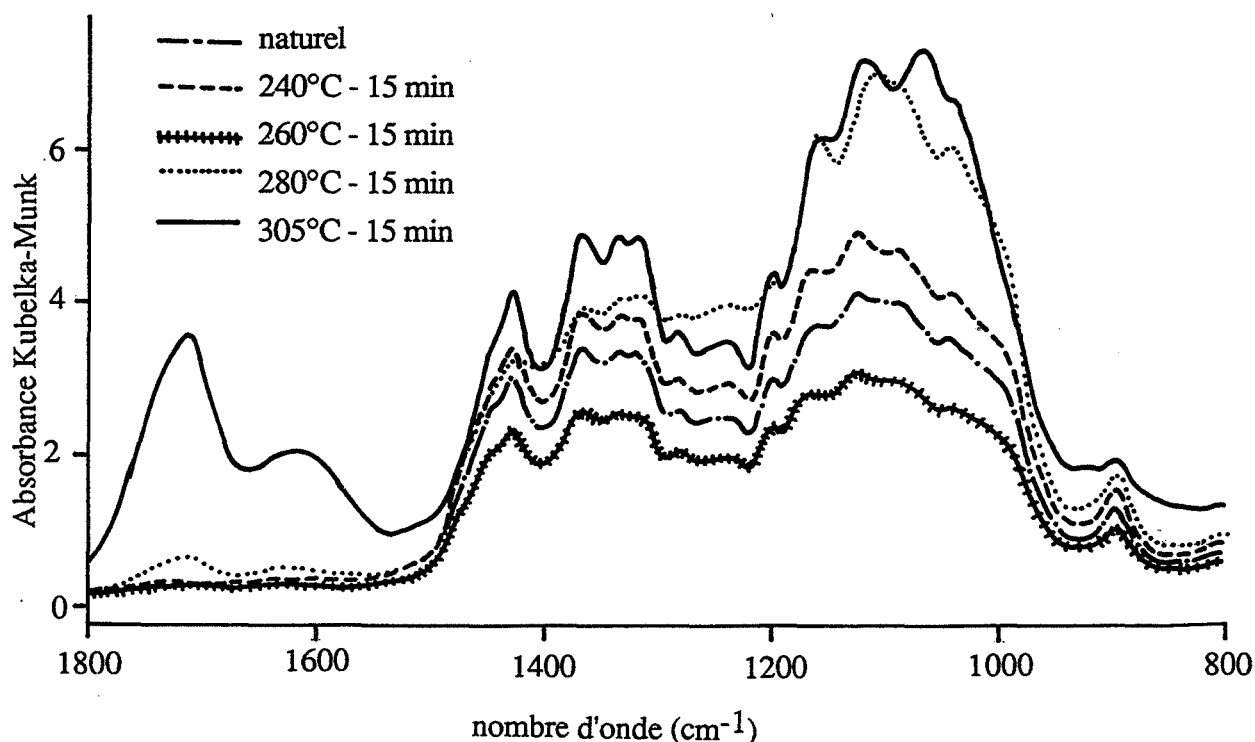


Fig. III.3.4. : Spectres de la cellulose naturelle et traitée à plusieurs températures pendant 15 min

III.3.4. Influence du traitement thermique sur le bois de hêtre

Sur le spectre du bois ne se retrouvent pas toutes les bandes des différents composés étudiés auparavant.

En effet, l'absorption de certaines fonctions interfèrent sur d'autres et les bandes ne sont plus distinctes (Fig. III.3.5).

Ainsi, nous ne retrouvons pas les bandes des lignines à :

- 930 cm^{-1} masquée par celle à 895 cm^{-1} des carbohydrates et ne donne qu'un léger épaulement.

- à 1230 et 1270 cm^{-1} qui interfèrent par les bandes à 1245 et 1280 cm^{-1} des carbohydrates.

Un seul pic est alors distinct à 1241 cm^{-1} avec prédominance des lignines cependant,

- à 1125 cm^{-1} gênée par la bande à 1130 cm^{-1} des carbohydrates.

De la même manière, quelques bandes caractéristiques de l'holocellulose sont soumises à l'interférence des lignines, à :

- 1740 cm^{-1} par la bande à 1720 cm^{-1} des lignines mais l'absorption des hémicelluloses est cependant beaucoup plus intense.
- 1425 cm^{-1} par la bande à 1420 cm^{-1} des noyaux aromatiques. Sur les spectres non lissés, nous pouvons observer les deux pics.
- 1195 cm^{-1} par la forte bande des lignines à 1230 cm^{-1} .

III.3.4.a. Influence de la température de traitement

Les spectres de bois traités à différentes températures (Fig. III.3.5 et III.3.6) sont obtenus à partir de poudre de bois à 3 % en masse dans du KBr et résultent d'un très grand échantillonnage (6 échantillons de bois pris sur deux rétifications). Chaque échantillon de bois est broyé, homogénéisé et deux mélanges à 3 % sont réalisés avec du KBr. Ensuite chaque mélange est analysé en trois fois. L'intégralité du spectre (4000 à 400 cm^{-1}) est donné en annexe III.B. (Fig. III.B.14.).

Au niveau des lignines, nous observons une conjugaison du cycle benzénique à partir de 220°C, plus intense à 1600 qu'à 1500 cm^{-1} et formation importante de liaisons éthyléniques à 240 et 250°C.

Les fonctions carbonyles conjuguées avec le cycle benzénique (1660 cm^{-1}) sont déjà fortement attaquées à 220°C et elles ont disparu à 240°C. Les fonctions aldéhydes contribuent à la formation d'acide carboxylique comme pour les lignines isolées s'ajoutant à la carboxylation oxydative des carbohydrates (1730 cm^{-1}) qui est maximum à 240°C (Fig. III.3.7.). Cette bande est déplacée vers les basses fréquences. C'est à 240°C que nous avons un maximum d'absorbance à 1238 cm^{-1} (Fig. III.3.8). Cette bande, même si elle interfère avec les carbohydrates, est principalement due aux fonctions éthers des lignines confirmant une importante condensation à cette température.

Un dédoublement du pic à 1238 cm^{-1} est amorcé à 260°C. Le dédoublement est réel à 280°C (1238 et 1213 cm^{-1}) et la bande à 1213 cm^{-1} s'intensifie à 305°C.

L'épaulement à 1275 cm^{-1} pour le bois naturel et traité jusqu'à 240°C devient une bande à part entière à 250°C. Ceci indique que les carbohydrates sont en partie dégradés et de ce fait diminuent leur interférence avec les lignines.

A 260°C, le matériau semble dégradé avec rupture de plusieurs liaisons du type C = C, C-O-C ... avant de se recondenser à 280 et 305°C bien qu'à ces températures, la légère évolution

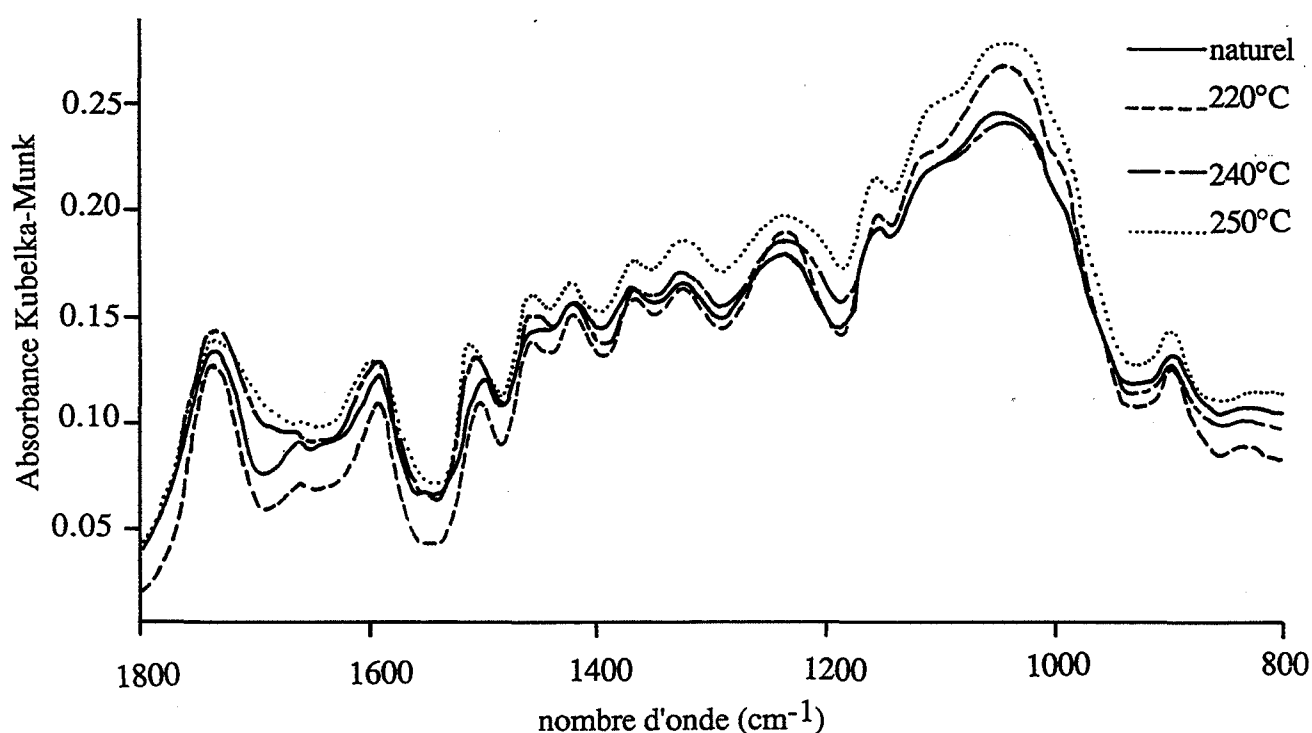


Fig. III.3.5. : Spectres de bois de hêtre naturel et traité à plusieurs températures pendant 15 min (3% de bois dans du KBr)

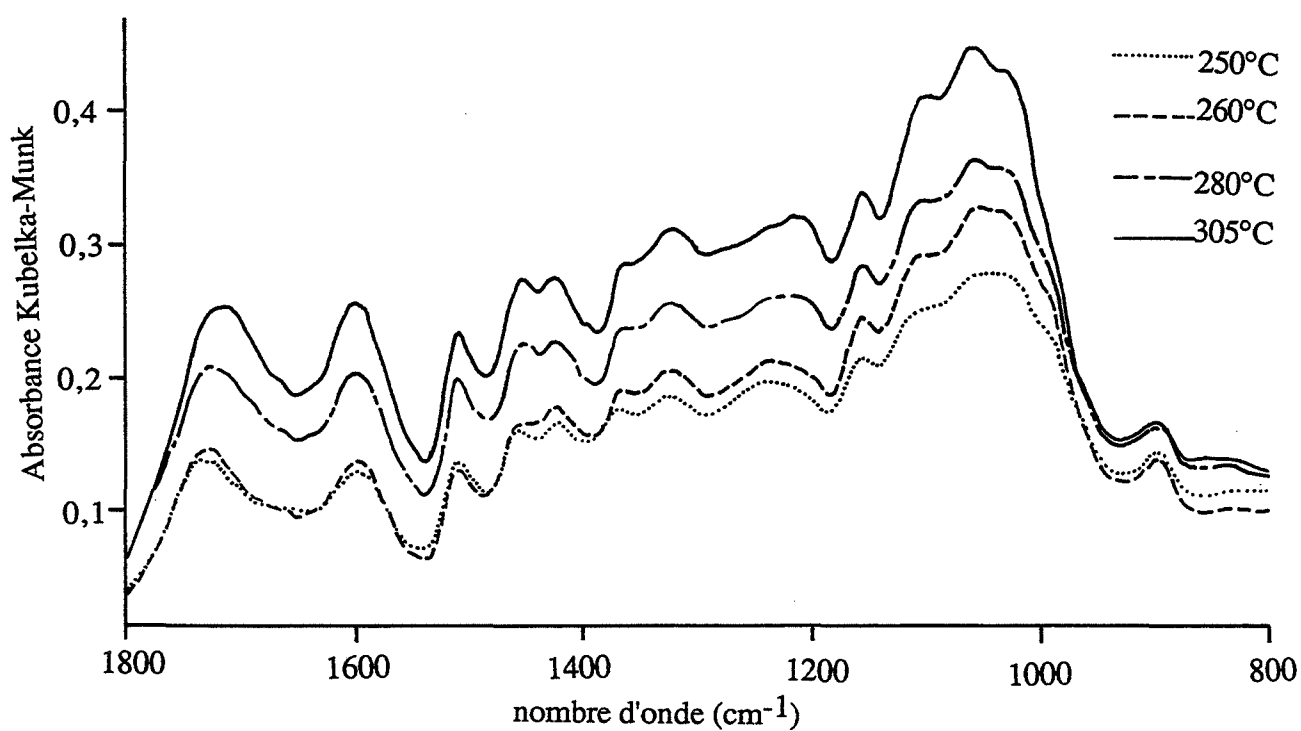


Fig. III.3.6. : Spectres de bois de hêtre traité à plusieurs températures pendant 15 min (3% de bois dans du KBr)

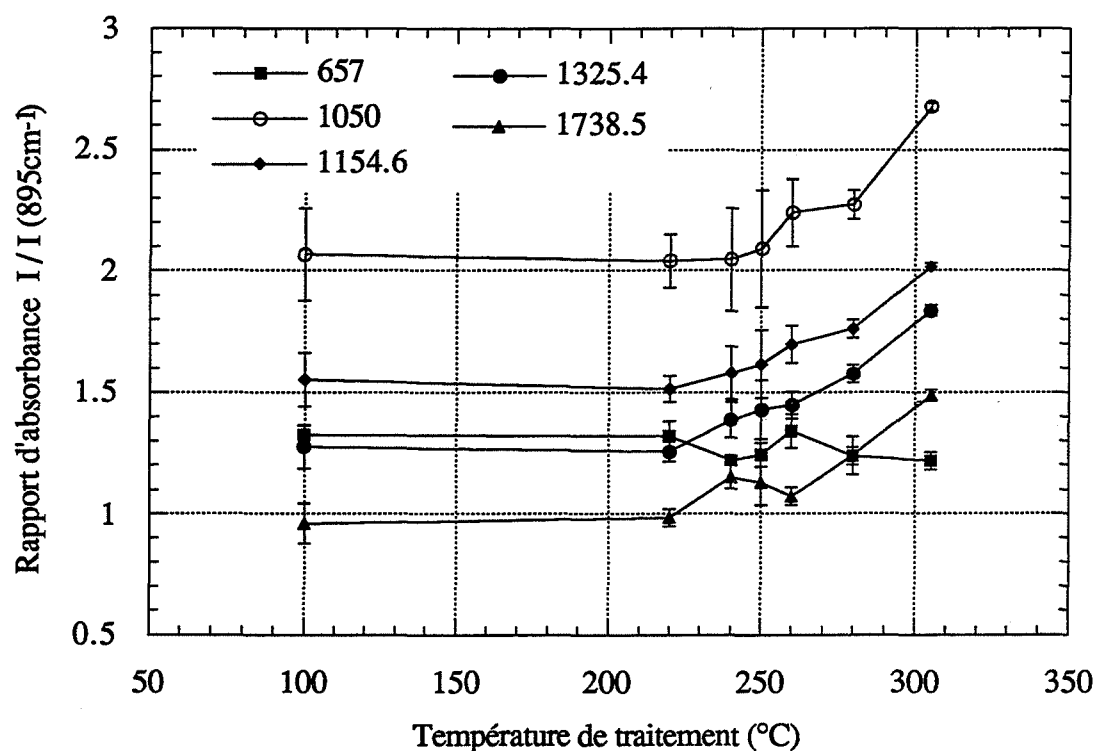


Fig. III.3.7. : Absorbances de Kubelka-Munk caractéristiques des carbohydrates par rapport à l'absorbance de la longueur d'onde de référence à 895 cm⁻¹ en fonction de la température de traitement (15 min)

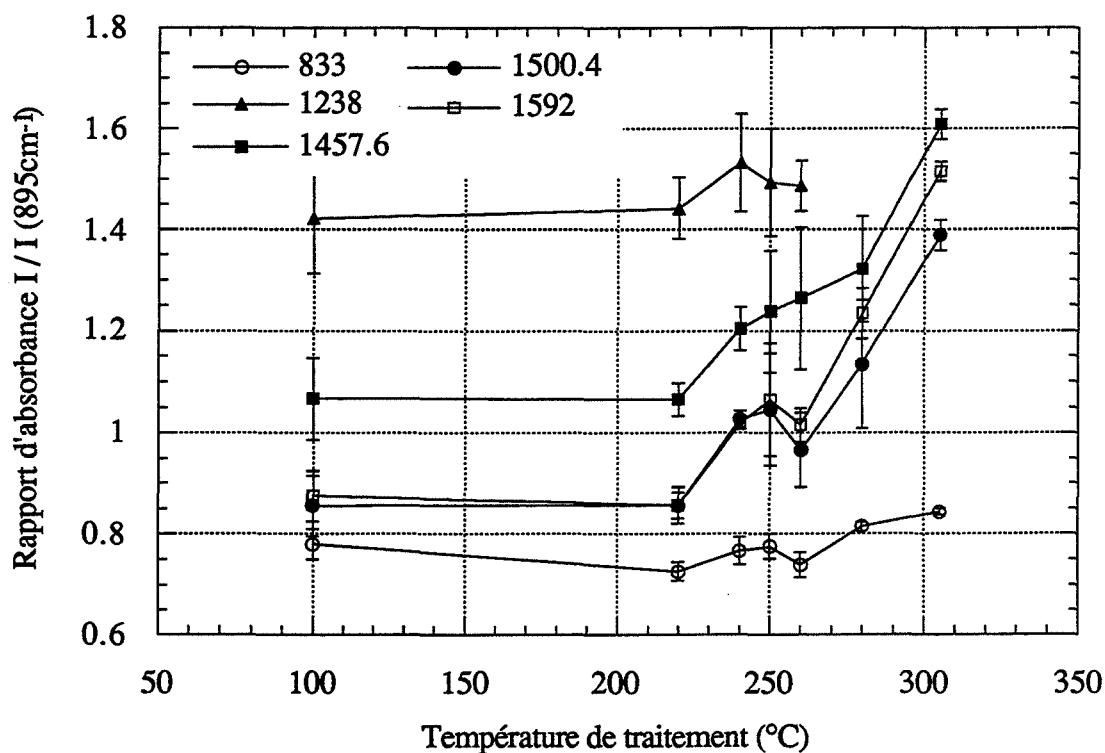


Fig. III.3.8. : Absorbances de Kubelka-Munk caractéristiques des lignines par rapport à l'absorbance de la longueur d'onde de référence à 895 cm⁻¹ en fonction de la température de traitement (15 min)

de l'intensité de la bande référence à 895 cm^{-1} oblige une certaine réserve concernant les rapports des absorbances pour ces deux températures.

La forte diminution de l'intensité à 667 cm^{-1} est significative et indique une attaque de la cellulose. Un minimum est déjà observé à 240°C signifiant que les OH extérieurs au plan dans la cellulose sont dégradés ou réorganisés.

Les liaisons C-O (1050 cm^{-1}) et C-O-C (1155 cm^{-1}) des carbohydrates sont réarrangées ou plus exposées à partir de 240°C .

III.3.4.b. Influence de la température selon les plans de coupe

Des petits cylindres de bois de hêtre d'un diamètre de 7 mm et d'une épaisseur de 3 mm, orientés selon les trois plans ligneux: radial-tangentiel (RT), longitudinal-tangentiel (LT) et longitudinal-radial (LR), sont découpée à la fraise. Les surfaces observées au microscope optique ne semblent pas trop affectées par la coupe. Des surfaces polies au papier de verre ne sont pas meilleures et font apparaître des impuretés. Une découpe avec une lame de rasoir ne donne pas des surfaces planes et la grosseur des échantillons ne permet pas l'emploi d'un microtome. Deux échantillons par plan analysé sont placés sur un porte échantillon et deux spectres sont réalisés par échantillon. Les spectres des bois naturels et traités à 250°C 15 min orientés selon les trois plans ligneux sont donnés en annexe III.B. (Fig. III.B.15. et Fig. III.B.16.).

La bande correspondant aux groupes hydroxyles apparait à 3458 cm^{-1} dans le plan LR alors que pour les deux autres, elle se situe à 3508 cm^{-1} . La bande à 3345 cm^{-1} est plus intense dans le plan LR. Toujours dans ce plan, nous pouvons observer une autre particularité que nous ne retrouvons pas dans les autres: c'est la présence de deux bandes à 1245 cm^{-1} et 1269 cm^{-1} attribuables aux lignines alors que pour le plan LT, cette dernière bande n'apparait que sous forme d'un épaulement et que dans le plan RT, nous n'avons qu'une bande à 1260 cm^{-1} (spectres en annexe III.B.-Fig. III.B.15 et Fig. III.B.16).

Il semble que les CH_2 des carbohydrates (1334 , 1376 et 1464 cm^{-1}) soient attaqués à 250°C et que cela affecte essentiellement le plan LR (Fig. III.3.9.-Tableau III.3.1.).

Les lignines semblent davantage jouer un rôle dans le plan RT. En effet, après un traitement à 250°C de 15 min, l'intensité des bandes associées aux cycles benzéniques (1504 et 1592 cm^{-1}) et correspondant aux fonctions carbonyles conjuguées avec le cycle benzénique (1659 cm^{-1}) diminuent très fortement dans le plan RT, alors qu'elles augmentent légèrement dans les deux autres plans (Fig. III.3.9.-Tableau III.3.1.).

Longueurs d'onde (cm ⁻¹)	Hêtre naturel	Hêtre traité à 250°C
1334/1376/1426/1464	LT>LR>>RT	LT>RT>LR
1504/1592	LT>RT>LR	LT>LR>RT
1659	RT>LT>LR	LT>LR a disparu pour RT
1751	LT>RT>LR	LT>RT>LR

Tableau III.3.1. : Classement par ordre décroissant des intensités de plusieurs bandes infra-rouge obtenues selon le plan observé pour des bois de hêtre naturels et traités à 250°C (temps de séjour de 15 min)

Les fonctions carbonyles conjuguées au cycle benzénique sont très dégradées à 250°C. Nous avons déjà observé pour les poudres obtenues à partir de bois massifs que ces fonctions commencent d'être attaquées à 220°C et sont très endommagées à 240°C. Cette étude nous permet de préciser que c'est dans le plan RT qu'elles sont le plus décomposées (Fig. III.3.9.-Tableau III.3.1.).

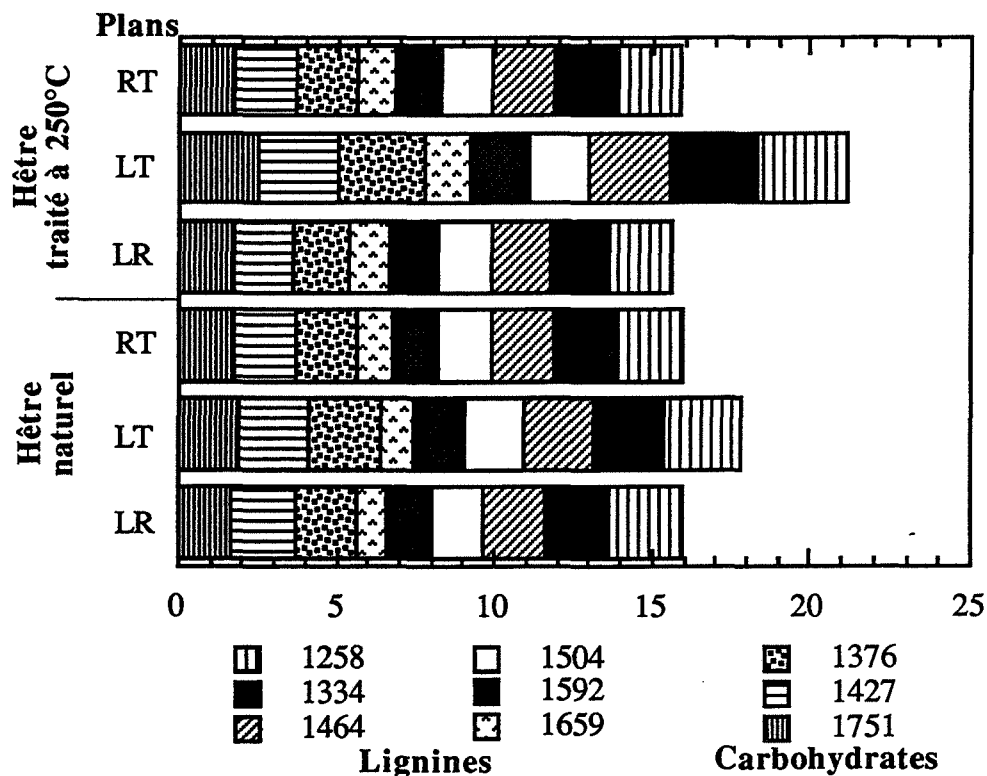


Fig. III.3.9. : Intensités de plusieurs bandes infra-rouge obtenues selon le plan observé pour des bois naturels et traités à 250°C (temps de séjour de 15 min)

III.3.4.c. Influence de la diffusion de chaleur au sein du bois massif sur les composés chimiques lors du traitement thermique

Nous avons traité deux cylindres de hêtre de 40 mm de diamètre et 400 mm de longueur, l'un à 240°C, et l'autre à 260°C pendant 15 min. Nous considérons que le traitement est longitudinalement symétrique dans le cylindre que nous coupons alors en deux. Nous avons ensuite étudié l'intensité de plusieurs bandes correspondant aux fonctions chimiques présentes dans différentes couronnes. Ces dernières ont des épaisseurs comprises entre un rayon de:

- 15 mm et la surface C
- 10 mm et 15 mm B
- 5 mm et 10 mm A
- et le coeur coeur.

Les bois de chaque couronne et du coeur sont broyés à une granulométrie inférieure à 40 microns et homogénéisés séparément. Les bois de chaque couronne et du coeur sont analysés à six reprises.

Nous pouvons observer une hétérogénéité du traitement dans la masse. Pour les deux températures de traitement et pour différentes bandes, les intensités de ces dernières mesurées pour chaque couronne et le coeur sont classées par ordre décroissant dans le tableau III.3.2..

Longueurs d'onde (cm ⁻¹)	Traitement à 240°C	Traitement à 260°C
1124/1237/1457 1160/1328/1365/1426	coeur>B>C>A	
1509	B≈coeur>A>C	A≈coeur>B>C
1603/1648	C>B>A>coeur	A≈coeur>B>C a disparu à 1648
1732	coeur>B>A>C	coeur≈A≈B≈C

Tableau III.3.2. : Classement par ordre décroissant des intensités de plusieurs bandes infra-rouge obtenues pour différentes couronnes et le coeur d'un cylindre de hêtre traité à 240 et 260°C (temps de séjour de 15 min)

Nous pouvons constater que pour un traitement à 240°C, la couronne B (épaisseurs comprises entre un rayon de 10 et 15 mm) est la moins dégradée alors que les lignines du coeur (1603 et 1648 cm⁻¹) sont très attaquées et peut-être modifiées à cette température de traitement (Tableau III.3.2.). Nous avons vu dans la deuxième partie (cf. II.2.2.a.) que des réactions secondaires exothermiques sont générées dans le matériau massif. Il semble que cette chaleur dégagée agissent plus au coeur et davantage sur les lignines.

Pour un traitement à 260°C, le matériau possède moins de fonctions carbonyles conjuguées au cycle aromatique qu'à 240°C confirmant les résultats du § III.3.4.a.. Le phénomène est inversé au niveau des cycles benzéniques.

Le traitement à 260°C durant 15 minutes semble beaucoup plus homogène qu'à 240°C et le rôle de la conduction de la chaleur plus important que les réactions exothermiques internes (Tableau III.3.2.).

III.3.5. Comparaison du comportement de plusieurs essences

Au cours du traitement thermique, les essences se comportent différemment comme nous l'avons vu en thermogravimétrie et spectrométrie de masse (cf. III.2.). Nous avons analysé ces différents comportements au niveau des fonctions constitutives des bois. Les essences étudiées sont le peuplier, le pin sylvestre, le douglas que nous comparons avec les résultats obtenus pour le hêtre dans le § III.3.4.. Les spectres de bois traités à différentes températures sont obtenus à partir de poudre de bois d'une granulométrie inférieure à 40 microns et résultent d'un très grand échantillonnage (6 échantillons de bois pris sur deux réтификаctions); chaque échantillon est analysé trois fois. Les poudres de hêtre non diluées dans du KBr nous donnent les mêmes résultats concernant l'évolution avec la température des principales fonctions étudiées dans le § III.3.4.. En effet, une analyse quantitative nous obligerait à travailler dans une certaine gamme de concentration (cf. Annexe III.B.), mais nous nous intéressons essentiellement à l'évolution des principales fonctions avec la température et à la comparaison des intensités relatives des différentes essences.

Nous retrouvons les différences annoncées dans le tableau III.3.1. au niveau des résineux et des feuillus notamment en ce qui concerne les bandes caractéristiques des unités syringyles et guaïacyles des lignines. Les substitutions des noyaux aromatiques donnent une bande à 810 et 870 cm^{-1} pour les deux résineux: pin (Annexe III.B.- Fig. III.B.21.) et douglas (Annexe III.B.- Fig. III.B.23.) et une bande à 830 cm^{-1} pour le hêtre (Annexe III.B.- Fig. III.B.17.) alors que le peuplier présente en plus de la bande à 830 cm^{-1} , deux bandes caractéristiques, l'une des noyaux p-hydroxybenzoïques à 770 cm^{-1} et l'autre très importante à 840 cm^{-1} qui pourrait correspondre à des substitutions en 1,3,4,5 de noyaux aromatiques nettement moins conjugués (Annexe III.B.- Fig. III.B.19.). Ceci peut alors expliquer en partie sa fragilité et le départ important de méthanol pour le peuplier lors du traitement thermique (cf. III.2.).

Le hêtre (Annexe III.B.- Fig. III.B.17.) possède une bande très large à 1230 cm^{-1} caractéristique des unités syringyles. Celle-ci est beaucoup moins importante pour le peuplier alors qu'elle est pratiquement inexistante pour les deux résineux. Le peuplier (Annexe III.B.- Fig. III.B.19.) possède une autre bande à 1275 cm^{-1} caractéristique des unités guaïacyles très

présentes dans les lignines de résineux alors qu'elle n'est pas visible pour le hêtre. Il faut noter que les carbohydrates peuvent interférer dans ce domaine de fréquence.

Les deux résineux ont une intensité de bande à 1506 cm^{-1} (cycle guaiacyle non conjugué [NASSAR 84]) plus importante que celle des deux feuillus à 1502 cm^{-1} alors que l'inverse est observé à 1600 cm^{-1} . Les noyaux aromatiques des deux feuillus sont plus conjugués que ceux des deux résineux à 1600 cm^{-1} . Ces derniers et en particulier le pin possèdent davantage de fonctions carbonyles conjuguées au cycle aromatique que le hêtre, alors que le peuplier n'en a pratiquement pas. Le douglas (Annexe III.B.- Fig. III.B.23.) possède une bande à 1637 cm^{-1} qui peut correspondre à des cétones $\alpha\beta$ insaturées et β hydroxylées [BELLAMY 75] et qui pourrait être la cause de la grande résistance de la lignine de Klason du douglas observée en thermogravimétrie (cf. III.2.4.).

La présence en plus grande quantité de fonctions carbonyles non conjuguées (1737 cm^{-1}) dans le bois des feuillus et notamment du hêtre que celui des résineux peut fragiliser les feuillus. En effet, peu de groupements acétyles sont présents dans les bois des résineux alors que le dégagement en acide acétique du bois de hêtre est très important (cf. III.2.).

Les fonctions liées aux CH_2 des carbohydrates (1325 , 1370 et 1425 cm^{-1}) sont en plus grand nombre dans les bois des feuillus que ceux des résineux (Hêtre>Peuplier>Pin>Douglas). Les bandes liées à la cellulose: liaisons C-O-C à 1160 cm^{-1} et C-OH extérieures au plan de la cellulose à 665 cm^{-1} , sont beaucoup plus intenses dans le bois de peuplier que celui des autres essences étudiées en particulier pour les dernières liaisons.

Influence de la température de traitement

Pour le hêtre, nous pouvons résumer les résultats obtenus dans le § III.3.4.a.:

- maximum de fonctions C-O-C (1238 cm^{-1}) à 240°C (condensation importante à cette température)
- maximum de fonctions C=C (1500 et 1600 cm^{-1}) à 250°C (Fig. III.3.8.)
- maximum de fonctions C=O (1738 cm^{-1}) à 240°C
- minimum de fonctions C-OH (660 cm^{-1}) extérieures au plan dans la cellulose à 240°C (Fig. III.3.7.).

En ce qui concerne le peuplier, nous observons un minimum de substitutions des noyaux aromatiques et d'ester p-hydroxybenzoïque (1275 cm^{-1}) à 240°C et un maximum de fonctions éthers (1237 cm^{-1}) confirmant l'explication concernant le fort dégagement en méthanol (cf. III.2.). A 305°C , toutes les fonctions méthoxy sont dégradées et la bande à 1237 cm^{-1} est remplacée par une autre à 1214 cm^{-1} (Annexe III.B.- Fig. III.B.20.). A 240°C , contrairement au hêtre, un minimum de double liaisons éthyléniques est observé (1502 et 1590 cm^{-1}) alors qu'un maximum est observé à 260°C (Fig. III.3.11.).

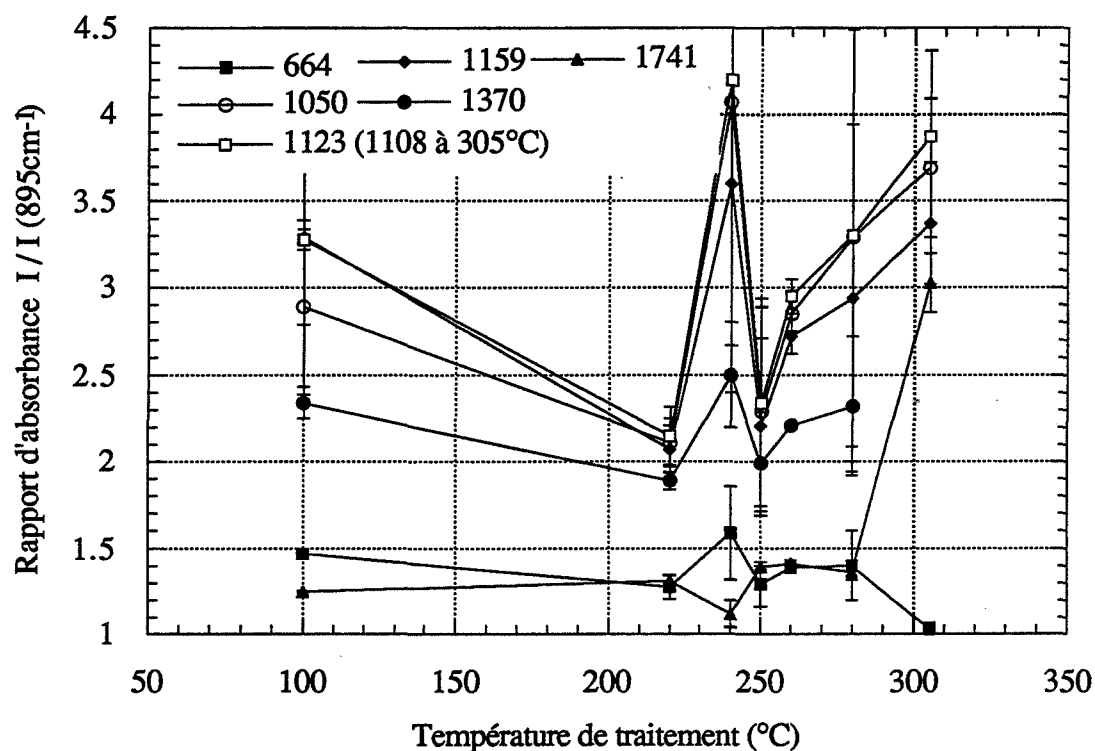


Fig. III.3.10. : Absorbances de Kubelka-Munk caractéristiques des carbohydrates du peuplier par rapport à l'absorbance de la longueur d'onde de référence à 895 cm^{-1} en fonction de la température de traitement (15 min)

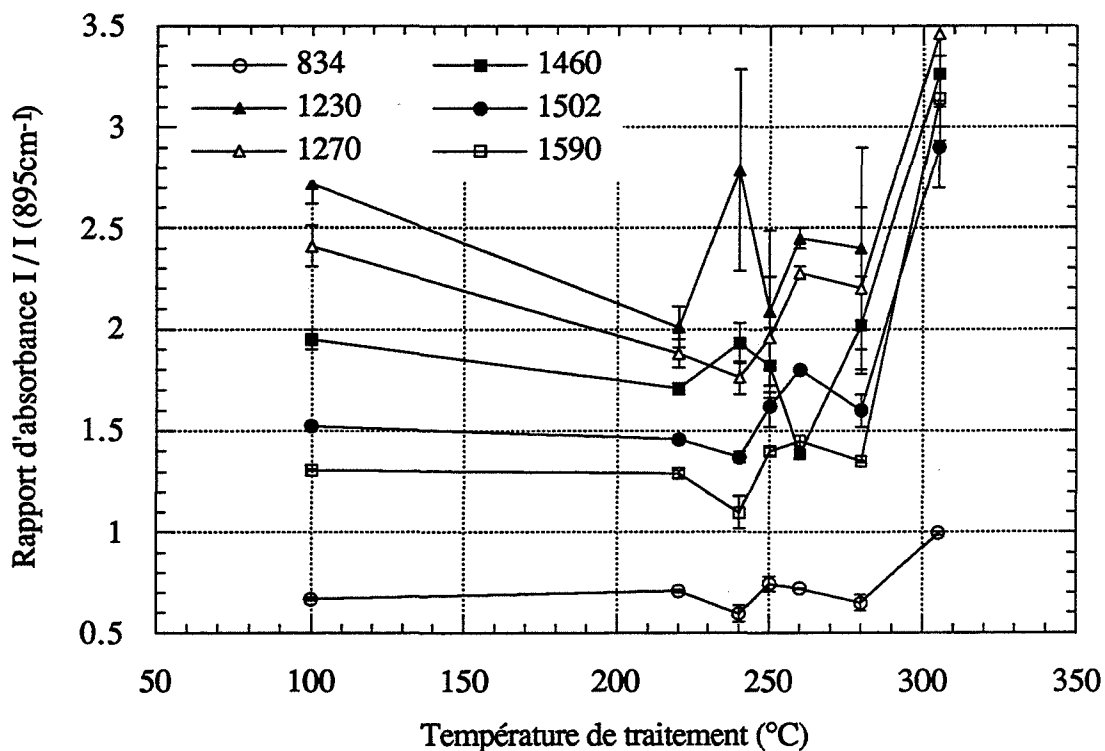


Fig. III.3.11. : Absorbances de Kubelka-Munk caractéristiques des lignines de peuplier par rapport à l'absorbance de la longueur d'onde de référence à 895 cm^{-1} en fonction de la température de traitement (15 min)

Un maximum d'intensité de la bande à 1460 cm^{-1} est noté à 240°C qui peut être essentiellement associé à la déformation des CH_3 des unités syringyles et guaïacyles des lignines. Les fonctions carbonyles conjuguées au cycle benzéniques (1660 cm^{-1}) sont très fragiles puisqu'elles diminuent dès $200, 220^{\circ}\text{C}$, elles ont disparues à 240°C (Annexe III.B.- Fig. III.B.20.).

Pratiquement toutes les fonctions présentes dans les carbohydrates et détectables en infrarouge ont un maximum d'intensité à 240°C , un minimum est présent à 230 et 250°C . Des conjugaisons apparaissent au niveau des bandes associées à la cellulose (1160 et 1123 cm^{-1}).

En revanche, un minimum de carboxylation oxydative (1742 cm^{-1}) apparait à 240°C (Fig. III.3.10.).

Lorsque la température de traitement augmente, un déplacement très net vers les basses fréquences est observé pour les deux feuillus à 1125 cm^{-1} (dès 220°C), 1370 cm^{-1} (dès 240°C) et 1740 cm^{-1} (avant même 200°C puis stoppe à partir de 250°C).

Par contre, les cycles benzéniques: 1502 et 1590 cm^{-1} , voient leur nombre d'onde augmenter entre 240 et 250°C pour la première bande et du début du traitement à 250°C pour la deuxième bande. Ceci n'est pas le cas pour les deux résineux, pour lesquels celle des cycles benzéniques à 1595 cm^{-1} reste constante quelle que soit la température de traitement et celle à 1507 cm^{-1} augmente faiblement et régulièrement avec la température de traitement. Ceci peut en partie expliquer la grande stabilité des lignines des deux résineux. Lorsque les unités syringyles des feuillus perdent des groupements méthoxy, elles absorbent alors à une longueur d'onde proche de celle des unités guaïacyles.

Au niveau des carbohydrates, les deux résineux diffèrent des deux feuillus par une conjugaison au niveau des carbonyles à 1740 cm^{-1} jusqu'à 220°C qui se stabilise ensuite. Celle-ci est moins importante pour le pin que pour le douglas. Il faut cependant préciser qu'un dédoublement du pic est amorcé à 280°C et réel à 305°C (Annexe III.B.- Fig. III.B.22. et Fig. III.B.24.).

Les bandes caractéristiques des carbohydrates du pin ont un maximum d'intensité à 240°C exépté pour les fonctions carbonyles non conjuguées au cycle benzénique (1738 cm^{-1}) pour lesquelles le maximum est à 250°C (Fig. III.3.12.). Au niveau des lignines, un maximum de fonctions éthers (1230 et 1271 cm^{-1}) est observé à 240°C (Fig. III.3.16.). Le nombre de cycle benzénique n'évolue pratiquement pas à 1507 cm^{-1} alors qu'une faible augmentation de l'intensité de ceux-ci à 1596 cm^{-1} est observé à 250°C . Un minimum du nombre de cycle benzénique est observé à 260°C .

Comme pour les autres essences, les carbonyles conjugués au cycle benzénique sont déjà attaqués à 200°C et sont entièrement dégradés à 250°C .

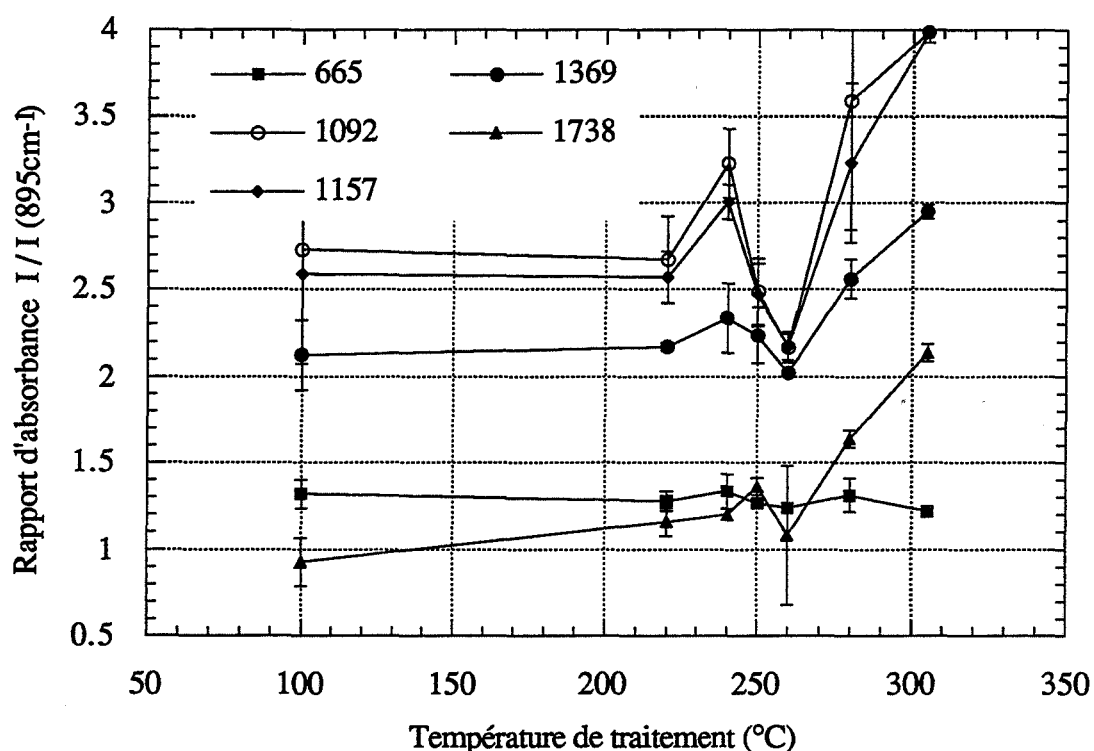


Fig. III.3.12. : Absorbances de Kubelka-Munk caractéristiques des carbohydrates du pin par rapport à l'absorbance de la longueur d'onde de référence à 895 cm^{-1} en fonction de la température de traitement (15 min)

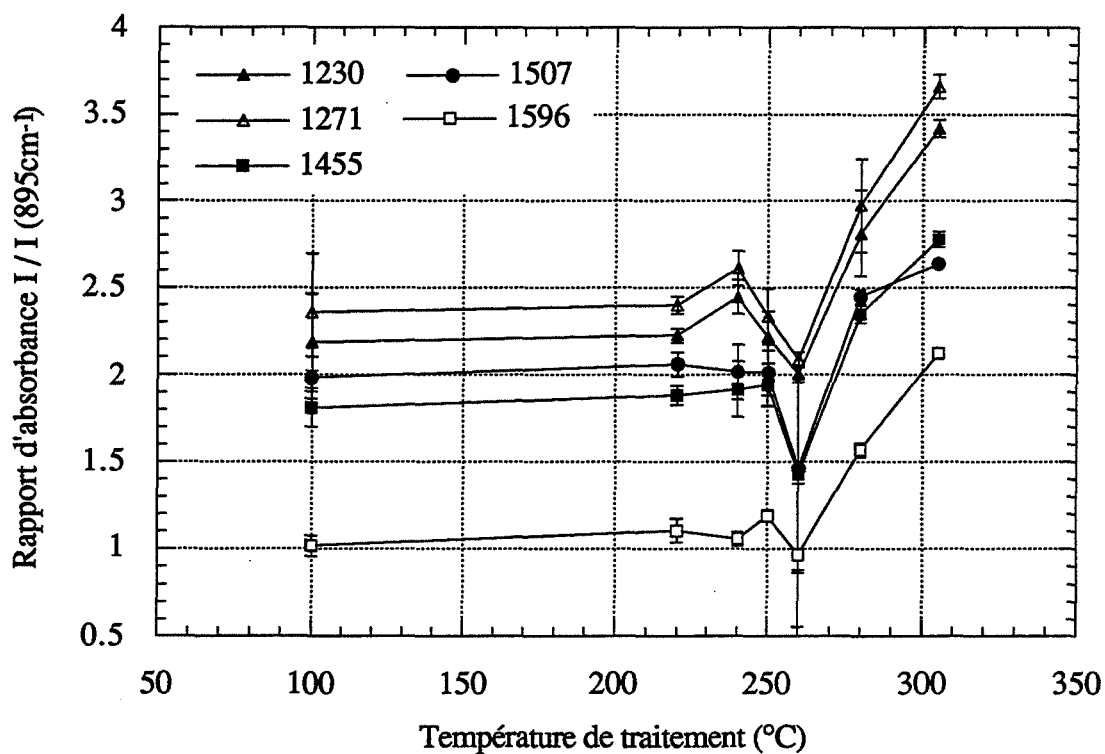


Fig. III.3.13. : Absorbances de Kubelka-Munk caractéristiques des lignines de pin par rapport à l'absorbance de la longueur d'onde de référence à 895 cm^{-1} en fonction de la température de traitement (15 min)

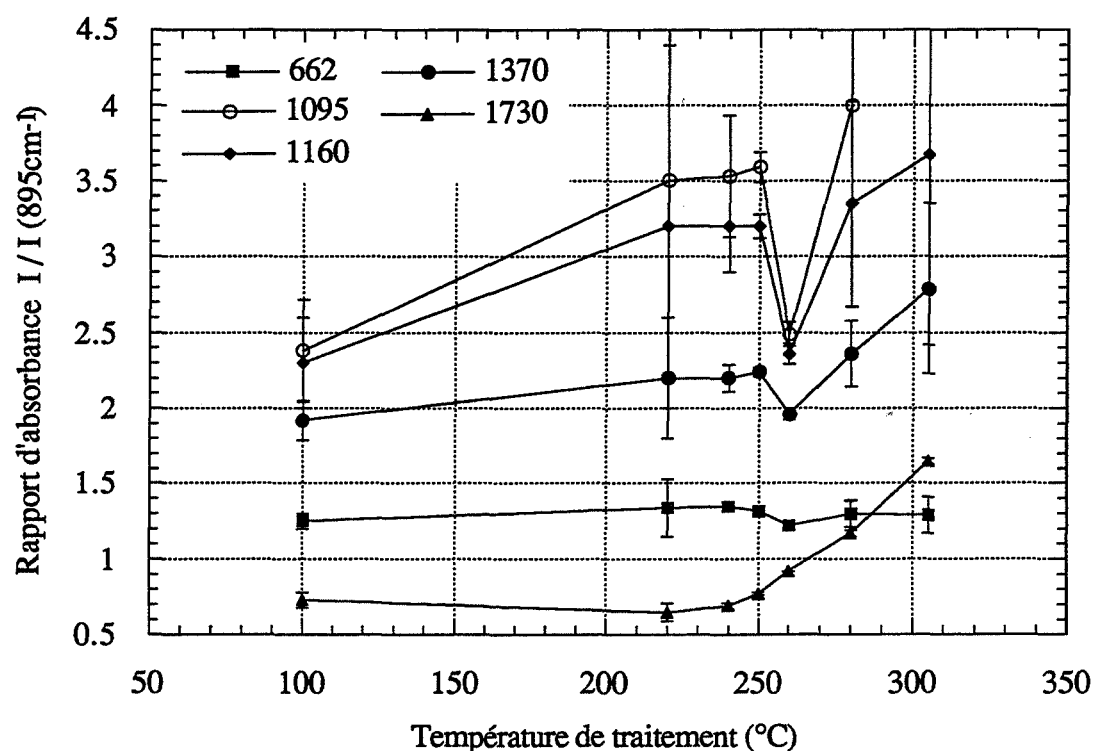


Fig. III.3.14. : Absorbances de Kubelka-Munk caractéristiques des carbohydrates du douglas par rapport à l'absorbance de la longueur d'onde de référence à 895 cm⁻¹ en fonction de la température de traitement (15 min)

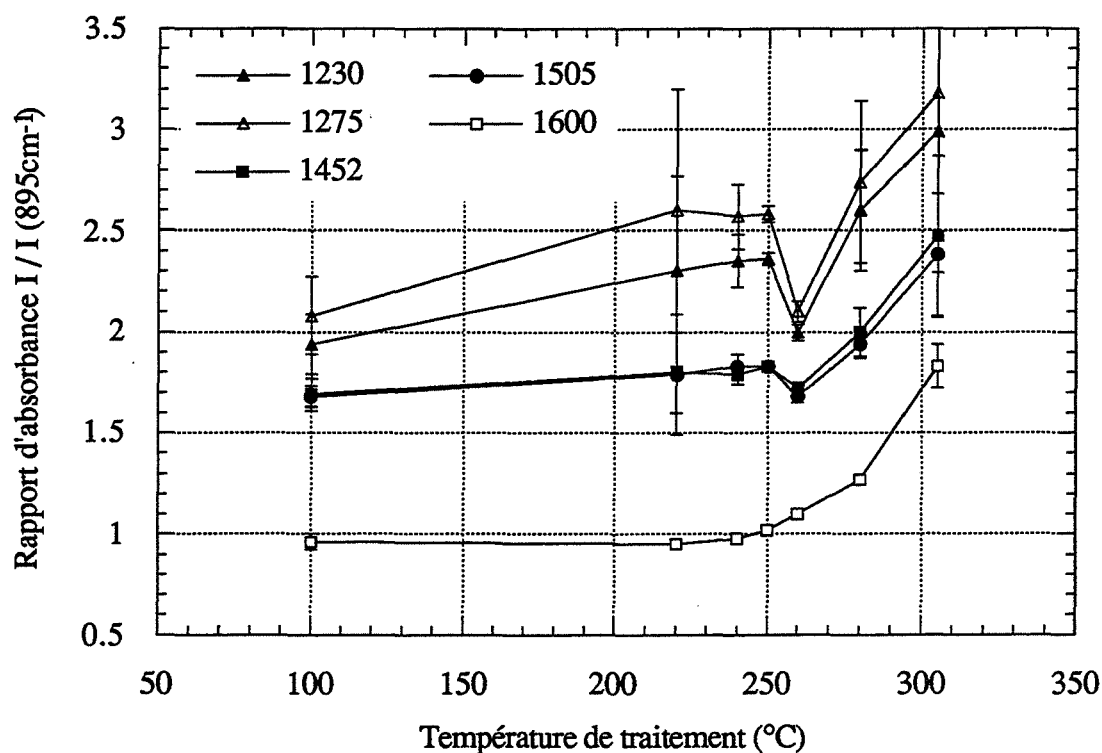


Fig. III.3.15. : Absorbances de Kubelka-Munk caractéristiques des lignines de douglas par rapport à l'absorbance de la longueur d'onde de référence à 895 cm⁻¹ en fonction de la température de traitement (15 min)

Le douglas diffère du pin surtout au niveau des cycles benzéniques absorbant à 1600 cm^{-1} , des carbonyles conjugués et non conjugués au cycle benzénique respectivement à 1637 et 1730 cm^{-1} . En effet, à 1600 (Fig. III.3.15) et 1730 cm^{-1} (Fig. III.3.14), les intensités des bandes augmentent d'une façon monotone avec la température de traitement indiquant une grande stabilité des lignines du douglas. Nous avons vu pour les trois essences précédentes que les fonctions carbonyles conjuguées au cycle benzéniques (1660 cm^{-1}) étaient très rapidement dégradées et ce dès 200°C . C'est aussi le cas pour ces mêmes fonctions dans le bois de douglas qui sont décomposées à 260°C , mais en revanche celles absorbant à 1637 cm^{-1} sont très stables et ne commencent à être attaquées que vers 240°C . Les cycles benzéniques absorbant à 1505 cm^{-1} n'évoluent presque pas jusqu'à 260°C .

Pour toutes les autres fonctions associées aux carbohydrates ainsi que pour les fonctions éthers des lignines, un minimum d'intensité est noté à 260°C .

III.3.6. Etude en continu des spectres IR du hêtre et du pin lors d'une montée en température

Les études précédentes sur le comportement des différentes essences en fonction de la température de traitement nous ont permis de comprendre un certain nombre de modifications apparues dans le matériau. L'analyse des spectres infrarouge en continu avec la montée en température nous donne la possibilité de confirmer les résultats obtenus sur les bois traités à différentes températures et nous apporte des renseignements supplémentaires concernant les transformations qui se déroulent en continu dans le matériau.

III.3.6.a. Appareillage et méthode

Les essais ont été réalisés au laboratoire environnement et minéralurgie de l'institut national polytechnique de Lorraine à Nancy à l'aide d'un appareil infrarouge à transformée de Fourier "Brücker" muni d'une chambre réactionnelle. Celle-ci, en acier inoxydable, est utilisée conjointement avec l'accessoire de réflexion diffuse "Harrick" en atmosphère contrôlée avec possibilité de travailler en température (jusqu'à 600°C) et sous pression. La cellule d'un volume de 20 cm^3 , possède deux fenêtres en KBr planes (étude à basse pression et sous vide) pour le passage du faisceau IR et une autre sur l'arrière du couvercle de la chambre pour illuminer ou voir l'échantillon. Elle possède une entrée de gaz et trois sorties qui permettent l'évacuation de la chambre. Cette cellule doit être parfaitement placée et alignée dans l'accessoire de réflexion diffuse.

Un étalonnage en température à été nécessaire. En effet, pour avoir la température désirée sur la surface de l'échantillon (thermocouple placé dans la poudre de bois), il a fallu programmer une température de consigne plus élevée.

Les poudres de bois de hêtre et de pin d'une granulométrie inférieure à 40 microns sont analysées pures; elles ne sont pas mélangées à du KBr pour éviter toute catalyse des réactions se produisant dans le bois. En effet, les ions K^+ catalysent la pyrolyse [DEGROOT 88]. Bien que nous avons utilisé la poudre de bois non diluée, nous n'avons pas observé de saturation. La résolution spectrale est de 4 cm^{-1} et chaque spectre résulte de 200 balayages en moins de 1 min. La procédure est la suivante:

- enregistrement du spectre de l'échantillon à la pression atmosphérique
- dégazage de l'échantillon (vide de l'ordre de 10^{-3} mbar)
- balayage d'azote (de l'ordre de 0,3-0,4 bar)
- montée en température sous balayage d'azote ($5^\circ\text{C}/\text{min}$).

A partir de 150°C (en dessous de cette température, nous n'observons pas de modifications du spectre) et tous les 10°C , un spectre infrarouge est enregistré jusqu'à 250°C . De même en refroidissant, un spectre a été enregistré à 220, 200, 180, 160°C . Les spectres infrarouges, en fonction de la température, sont présentés pour chaque échantillon sur la même figure (Fig. III.3.16. et Fig. III.3.17.) afin de suivre leur évolution.

Dans le cas du hêtre, nous pouvons observer quelques modifications du spectre entre 1000 et 1200 cm^{-1} à partir de 150°C . Les intensités des bandes de ce domaine de l'infrarouge augmentent avec la température de traitement d'une manière très prononcée à partir de 230°C et sont maximum à 240°C . La bande qui s'intensifie la plus est celle à 1125 cm^{-1} des noyaux aromatiques syringyles. En effet, la taille de la cellule et le balayage de celle-ci par l'azote rendent peu probable le fait que ces pics soient dus aux gaz dégagés lors de la réaction. D'ailleurs, dioxyde de carbone ou méthanol qui sont émis lors de la réification, comme nous l'avons vu précédemment (cf. III.2.), n'absorbent pas à ce nombre d'onde. Cette bande à 1125 cm^{-1} a déjà un premier maximum à 200°C confirmant la sensibilité des lignines à très basses températures mais qui se dégradent très lentement. Lors du refroidissement, cette bande voit son intensité diminuer pour, à 30°C , être très voisine de celle du bois avant traitement. En fait, tout le spectre obtenu après traitement à 250°C et refroidissement est très proche de celui du bois initial d'où l'intérêt de travailler en continu avec la montée en température, sinon nous ne pouvons voir certains phénomènes. Comme pour les analyses précédentes à 20°C sur des bois naturels et traités (cf. § III.3.4.), nous observons la disparition progressive des fonctions carbonyles conjuguées au cycle benzénique (1660 cm^{-1}). La bande à 1500 cm^{-1} (noyaux aromatiques) est déplacée vers les hautes fréquences à partir de 200°C mais son intensité ne semble pas réellement modifiée. Par contre, l'absorbance des noyaux aromatiques à 1600 cm^{-1} évolue beaucoup à partir de 210°C . Elle diminue fortement à cette température pour se stabiliser ensuite voire augmenter. Elle est elle aussi

déplacée vers les hautes fréquences mais vers 220°C comme pour les résultats à 20°C sur les bois traités. Les fonctions carbonyles non conjuguées au cycle benzéniques évoluent elles aussi à partir de 200-210°C.

Les spectres du pin ont la même allure que ceux du hêtre mais les modifications apparaissent plus tard. En effet, l'intensification des bandes entre 1000 et 1200 cm^{-1} n'apparaissent que vers 240-250°C. Elles sont toujours très fortes lors du refroidissement, en particulier, à 1100-1110 cm^{-1} , cette bande, qui pourrait correspondre à l'association de bandes OH des carbohydrates, atteint alors son maximum d'intensité. Aucun déplacement de bande n'est observé pour les noyaux aromatiques confirmant leur stabilité. La bande à 1600 cm^{-1} diminue à partir de 230°C alors que les fonctions carbonyles conjuguées au cycle benzénique est toujours présente à 250°C même si son intensité est beaucoup plus faible. Ceci tend à démontrer que la lignine du pin est beaucoup plus stable que celle du hêtre comme nous l'avons déjà annoncé. Nous avons travaillé en légère dépression, les phénomènes observés peuvent être alors légèrement décalés vers les basses températures. Ce sont les premiers résultats d'une étude prometteuse qu'il serait intéressant de poursuivre. Une analyse à partir des absorbances permettrait d'obtenir beaucoup plus de renseignements que les seuls spectres.

III.3.7. Conclusion

L'analyse des groupes fonctionnels du bois par spectrométrie infrarouge nous permet d'étudier plus finement les modifications chimiques qui interviennent au cours du traitement thermique. La comparaison de plusieurs essences permet de déterminer quelles fonctions ou liaisons permettent au bois de résister au traitement ou bien le fragilisent.

Fig. III.3.16. : Spectres de poudre de hêtre enregistrés: à la pression atmosphérique, lors d'un dégazage ($1,4 \cdot 10^{-3}$ mbar), sous balayage d'azote, au cours d'une montée en température jusqu'à 250°C (vitesse de chauffe 5°C/min) puis lors du refroidissement.

Fig. III.3.17. : Spectres de poudre de pin enregistrés: à la pression atmosphérique, lors d'un dégazage ($1,4 \cdot 10^{-3}$ mbar), sous balayage d'azote, au cours d'une montée en température jusqu'à 250°C (vitesse de chauffe 5°C/min) puis lors du refroidissement.

Fig. III.3.16.

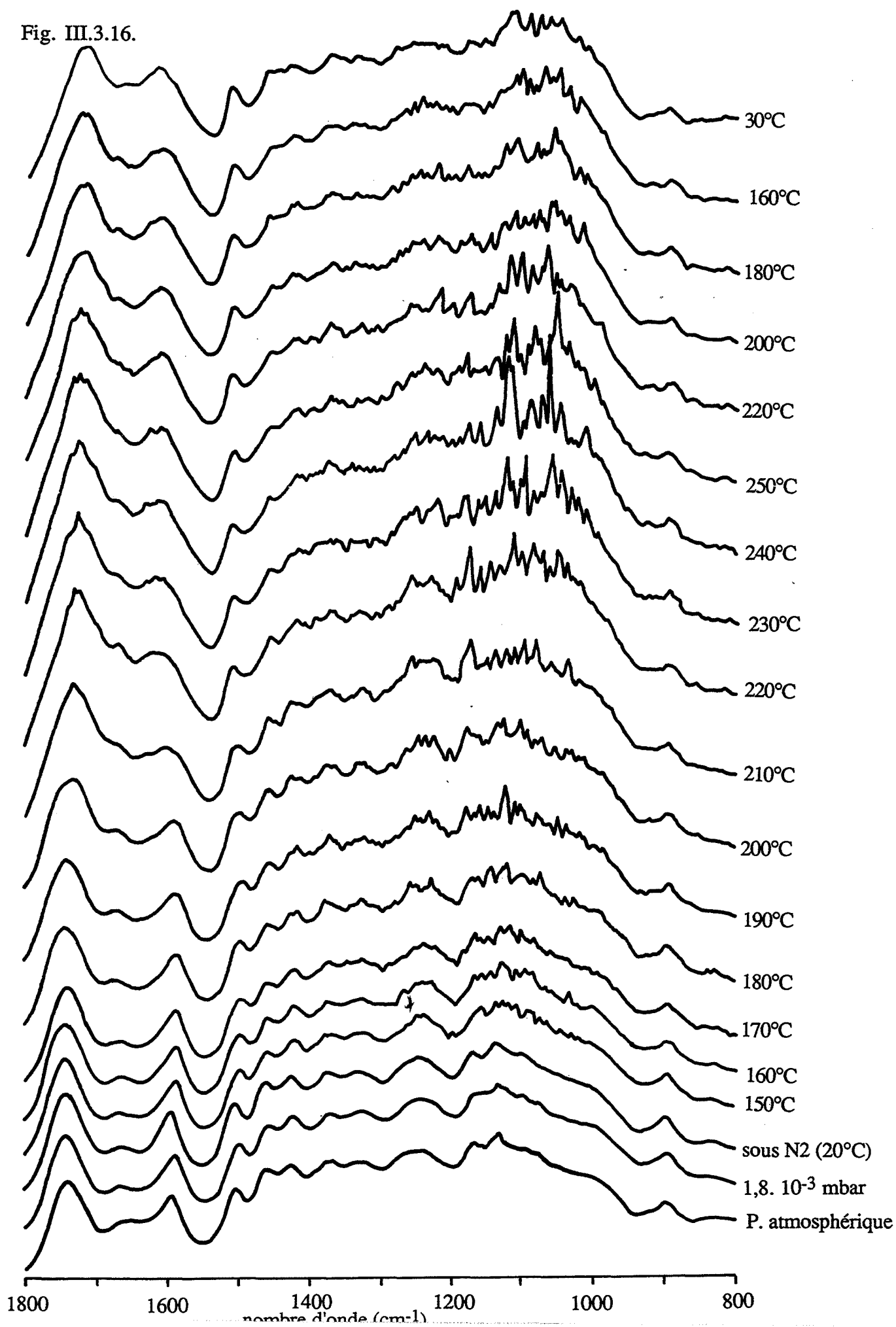
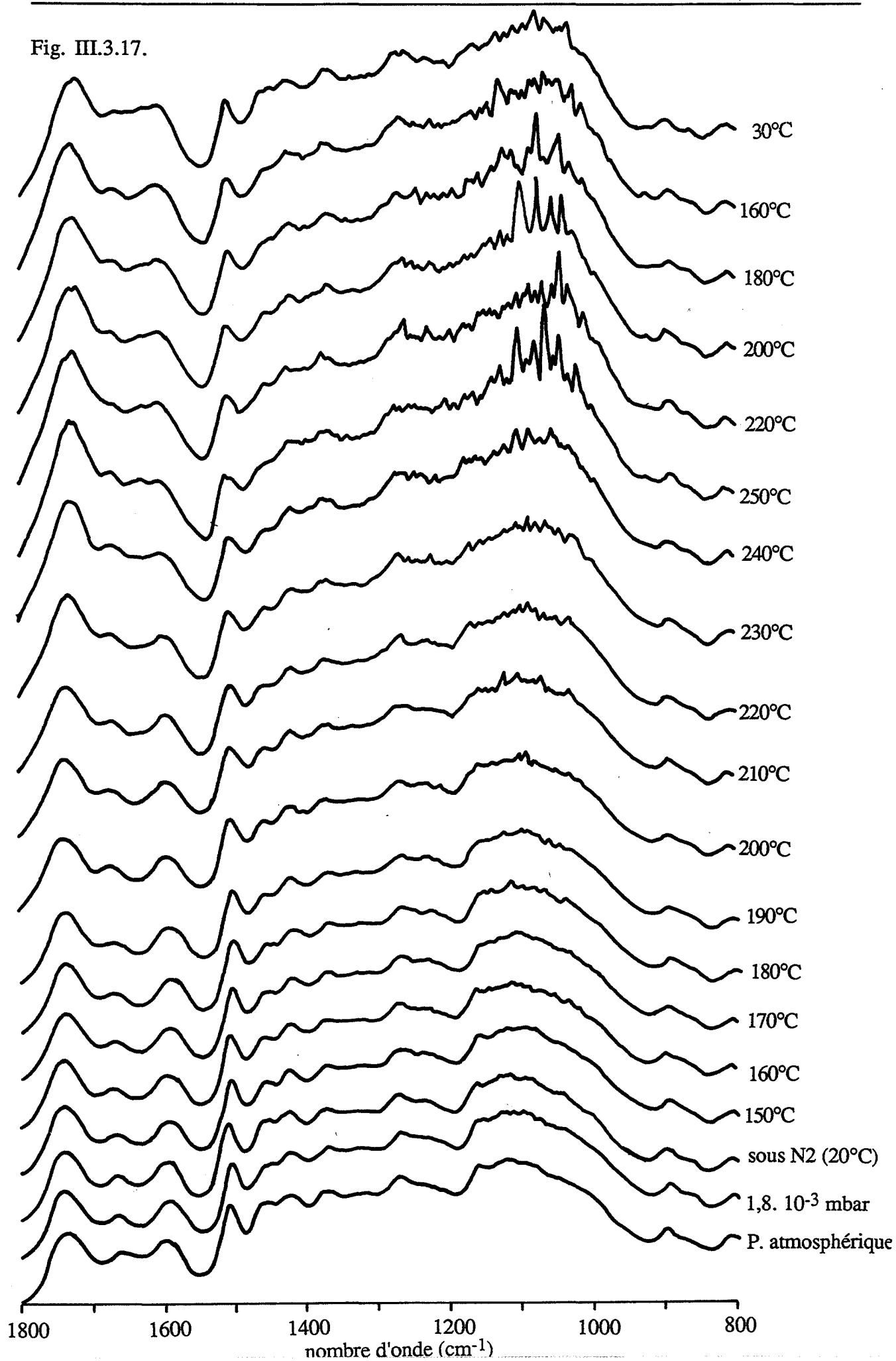


Fig. III.3.17.



Nous avons vu en thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse que les lignines des résineux sont plus résistantes au traitement que celles des feuillus. Il semble que ce phénomène soit principalement dû au nombre élevé de cycles aromatiques absorbant à $1505\text{-}1507\text{ cm}^{-1}$ et de fonctions carbonyles conjuguées au cycle benzénique présentes dans les lignines (1660 cm^{-1}). Bien que ces dernières soient très sensibles à la température puisqu'elles se dégradent dès $200\text{-}220^\circ\text{C}$, elles permettent de stabiliser les lignines. Nous avons pu observer que les lignines de douglas étaient des quatres essences étudiées celles qui étaient les plus résistantes, or seul le douglas présente une bande à 1637 cm^{-1} qui pourrait correspondre à des cétones $\alpha\beta$ insaturées et β hydroxylées ou à des liaisons éthyléniques non conjuguées qui lui confèrent une grande résistance. Par contre, comme nous l'avons déjà montré en spectrométrie de masse, la présence de groupements méthoxy substituant les cycles aromatiques fragilise les lignines du bois, comme celles du peuplier, surtout s'ils sont moins conjugués. La présence de fonctions carbonyles non conjuguées aux noyaux aromatiques absorbant à 1737 cm^{-1} et correspondant à des groupes acétyles pour les feuillus (fort dégagement d'acide acétique pour le hêtre et le peuplier) fragilise ceux-ci.

Par contre, l'augmentation de cette bande à 1737 cm^{-1} au cours du traitement est très intéressante notamment pour les propriétés hygroscopiques du bois comme nous le verrons dans la quatrième partie. Elle correspond à une carboxydation des lignines et des carbohydrates qui diminue le nombre de sites hydroxyles. Celle-ci est maximum pour certaines températures de traitement: 240°C pour le hêtre, 250°C pour le pin, alors que pour le douglas elle augmente avec la température de traitement et que pour le peuplier elle est minimale à 240°C . Il y a conjugaison des carbonyles (1737 cm^{-1}) au niveau des résineux, pas chez les feuillus.

Pour les feuillus, le nombre de cycles benzéniques conjugués diminue lorsque la température augmente alors que celui des résineux reste le même. Le fait que les lignines des résineux soient plus stables que celles des feuillus est confirmé par les spectres infrarouge enregistrés en continu avec la température. Nous observons, par ailleurs, un maximum de condensations (fonctions éthers) à 240°C pour les bois de hêtre et de pin et pour le peuplier au niveau des syringyles seulement.

Il est intéressant de relier les modifications apparaissant dans le matériau au cours de la réтификаction avec la structure, c'est à dire les plans ligneux, notamment pour comprendre l'évolution des propriétés mécaniques. Les lignines (cycles aromatiques et fonctions carbonyles conjuguées au cycle benzénique) sont surtout attaquées dans le plan RT. Par contre, la dégradation des méthylènes présents dans les carbohydrates affecte le plan LR. L'analyse des modifications chimiques sur des bois massifs nous a aussi montré qu'un traitement thermique à 260°C est plus homogène dans la masse qu'un traitement à 240°C . Ces études doivent être poursuivies et menées en parallèle avec celles des caractéristiques mécaniques.

III.4. INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LA CRISTALLINITÉ DE LA CELLULOSE DU BOIS

L'évolution de la cristallinité de la cellulose du bois avec la température n'est pas clairement définie et de nombreux auteurs présentent des résultats divers.

Nous n'avons pas étudié la cristallinité de la cellulose du bois de manière détaillée mais nous présenterons, celle du bois massif naturel et rétifé à 250°C (température référence de ce rapport.) selon les trois plans ligneux pour essayer de déterminer si la maille cristalline est modifiée au cours du traitement à 250°C.

Nous avons aussi calculé les indices de cristallinité de poudres de bois naturel et traité à plusieurs températures (260, 280 et 305°C) à partir des spectres de diffraction des rayons X (RX) et nous les avons comparés avec les indices de cristallinité estimés par infrarouge. En effet, à partir des travaux de SCHULTZ (85) sur la cellulose pure, nous avons calculé le rapport de l'intensité de la bande à 1426 cm^{-1} caractéristique de la vibration des CH_2 de la cellulose par celle du creux à 1403 cm^{-1} . Nous avons alors déterminé la cristallinité de la cellulose du bois à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée à l'aide de cellulose commerciale de différente cristallinité. Ceci a l'avantage de nous permettre de déterminer l'indice de cristallinité de la cellulose du bois à partir d'un spectre infrarouge.

III.4.1. Matériel et méthode

III.4.1.a Matériel

Préparation des échantillons

La cellulose employée pour la courbe d'étalonnage est une cellulose microcristalline "Sigma". Elle est traitée thermiquement dans la thermobalance "Sétaram TGDSC111". Les bois de hêtre naturel ont été rétifés dans le pilote "Lévêque" (cf. II.2.) puis étudiés sous forme de sciure ou sous forme de massif selon les trois plans ligneux. Les petits échantillons massifs sont les mêmes cylindres découpés à la fraise qui ont été utilisés dans l'étude en infrarouge du § III.3.4.b..

Les sciures de bois sont mises dans un mélange baume du Canada et alcool, homogénéisées, séchées sur une plaque de verre. Cette dernière est collée sur le support de l'appareil fixé verticalement. Les échantillons de bois massif sont également collés sur une plaque de verre, elle-même fixée sur le support de l'appareil. Les poudres de cellulose sont mélangées avec du baume du Canada, homogénéisées et mises dans des coupelles en inox. Les essais sont répétés deux fois.

Appareil de diffraction des RX

Le diffractomètre de RX "Philips" est employé avec un générateur de RX "Philips". Le voltage de tube est égal à 30 kV et le courant appliqué à l'anticathode en cobalt du tube de RX est de 30 mA. Le filament est en tungstène et le filtre en nickel. Le principe de l'appareil "DOSOPHATEX" et la technique de diffraction des RX sont donnés en annexe III.C..

III.4.1.b. Méthode

L'échantillon tourne autour de l'axe θ (Fig. III.4.1) et est donc balayé par un angle de diffraction de $2\theta = 14^\circ$ à $2\theta = 78^\circ$ (Fig. III.4.1).

L'échantillon restera perpendiculaire à sa normale ($\varphi = 0$; Fig. III.4.1). Pour quelques essais sur le bois massif, l'échantillon tournera autour de l'axe β (β tournant ; Fig. III.4.1).

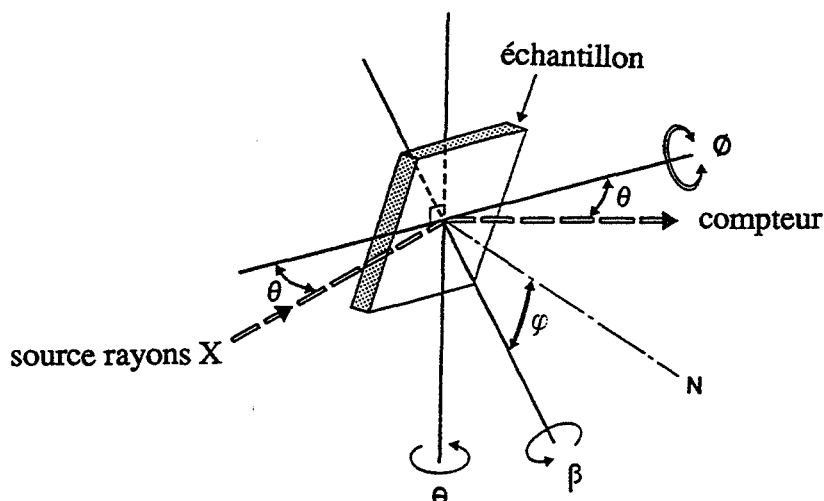


Fig. III.4.1. : Orientations possibles de l'échantillon par rapport à la source des RX

Les fibres de cellulose qui sont composées de cristallites ayant une orientation aléatoire autour d'un axe commun (axe de la fibre) donnent des diagrammes de diffraction qui rappellent celui d'un monocristal tournant autour d'un axe unique. Les états cristallins diffèrent par l'orientation et l'empilement des chaînes. Le nombre de liaisons hydrogène interchaînes dépend du positionnement des chaînes. Des diverses possibilités de polarité de chaînes dans les deux formes de cellulose I et II, la conception de chaînes parallèles dans la I et antiparallèles dans la II semble la plus vraisemblable. La cellulose des plantes serait intermédiaire.

Nous considérons un système monoclinique. La relation de Bragg nous permet, à partir de l'angle de diffraction θ et de la longueur d'onde de la source de radiation λ , de calculer les distances interréticulaires d :

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (33)$$

($\lambda = 1,79026 \text{ \AA}$ pour une anticathode en cobalt).

Expression de l'index de cristallinité

La méthode de calcul de l'indice de cristallinité (CrI) proposée par SEGAL [59] a été employée au cours de cette étude :

$$\text{CrI} = [(I_{002} - I_{\text{am}})/I_{002}] \times 100 \quad (34)$$

I_{002} : maximum d'intensité (unité arbitraire) du spectre de diffraction des RX de la cellulose correspondant au plan 002 (distance interréticulaire de 4,3 Å).

I_{am} : intensité de diffraction (unité arbitraire) à environ $2\theta = 23^\circ$ (creux).

CrI exprime le degré relatif de cristallinité de la cellulose. I_{002} correspond à la fraction cristalline alors que l'intensité I_{am} correspond à la phase amorphe.

III.4.2. Comparaison des indices de cristallinité obtenus par diffraction des RX et ceux estimés par infrarouge

Nous avons d'abord déterminé l'indice de cristallinité de la cellulose microcristalline "Sigma" et de celle-ci traitée thermiquement à 260, 280 et 305°C (Fig. III.4.2.) puis nous avons réalisé le spectre infrarouge de ces trois celluloses de différent indice de cristallinité. A partir de ces spectres, nous calculons le rapport de l'intensité de la bande à 1426 cm^{-1} et de celle du minimum à 1403 cm^{-1} , ceci afin de réaliser une courbe d'étalonnage: indice de cristallinité en fonction du rapport d'absorbance.

La bande à 1426 cm^{-1} est caractéristique de la vibration des CH_2 de la cellulose. Cette bande est affectée par l'environnement du groupe C6 comme les liaisons hydrogènes inter ou intra moléculaires en O6 [NELSEN 64]. La bande des lignines à 1420 cm^{-1} peut interférer avec la bande de la cellulose, mais si nous ne lisons pas les spectres, nous pouvons distinguer les deux bandes. Cellulose amorphe et cellulose cristalline ont les mêmes spectres infrarouge car les mêmes liaisons sont présentes, c'est la finesse des bandes qui détermine la cristallinité [SCHULTZ 85]. Le rapport des absorbances est affecté par l'absorbance à 1426 cm^{-1} qui croît et celle à 1403 cm^{-1} qui diminue lorsque la cristallinité augmente. Cependant, c'est avec ce rapport que la corrélation entre la cristallinité et le rapport des absorbance est la meilleure [SCHULTZ 85].

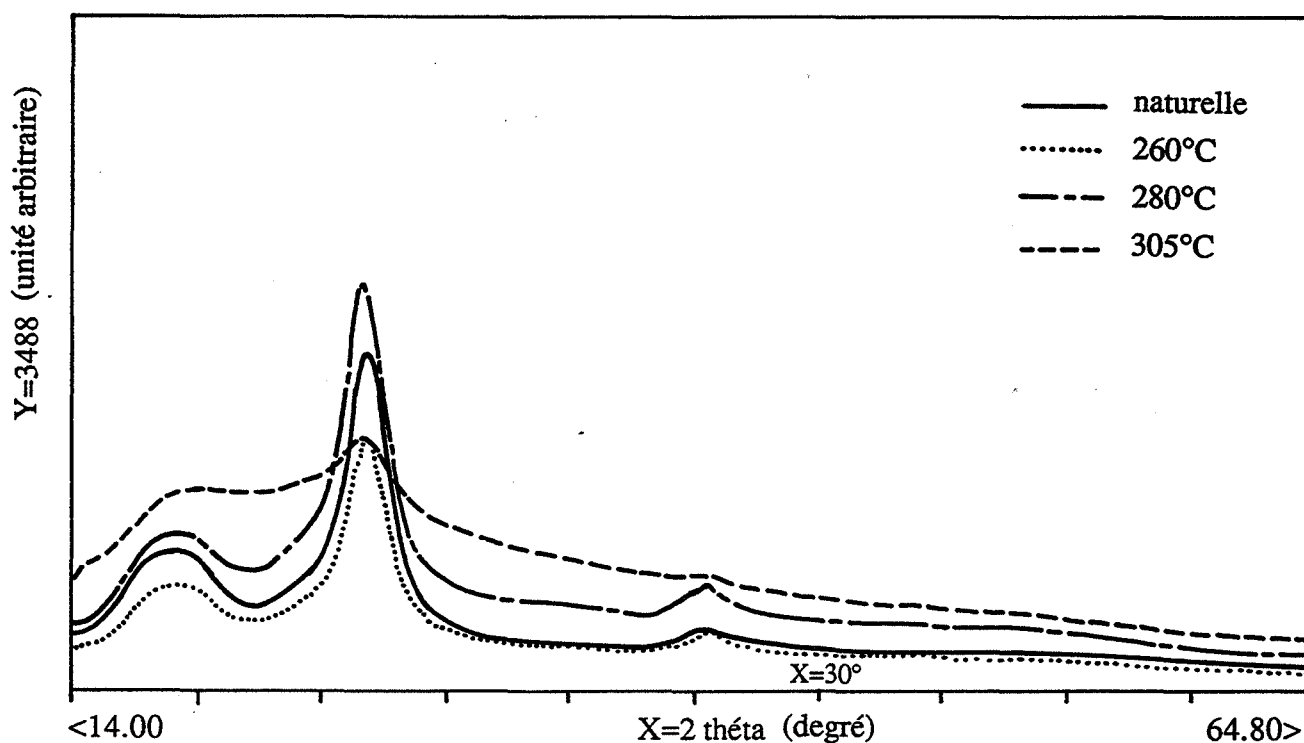


Fig. III.4.2. : Spectres de diffraction des RX de cellulose commerciale naturelle et traitée à différentes températures (temps de séjour de 15 min)

III.4.2.a. Courbe d'étalonnage

Les intensités I_{002} et I_{am} peuvent être mesurées à partir de plusieurs lignes de base (Fig. III.4.2.). Dans la littérature [FAN 80], la ligne de base est tracée horizontalement à partir du point du spectre à $2\theta=30^\circ$ pour la cellulose. Dans le cas du bois, les pics sont plus larges et la ligne de base n'est pas encore atteinte. Nous avons alors calculé les indices de cristallinité pour deux lignes de base (Tableau III.4.1.):

- la première est tracée horizontalement à partir du point du spectre à $2\theta = 30^\circ$ (1),
- la deuxième est tracée horizontalement à partir du point du spectre à $2\theta = 64^\circ$ (2).

Température de traitement (°C)	Indice de cristallinité (%)		I (1426 cm ⁻¹)/ I (1403 cm ⁻¹)
	(1)	(2)	
naturel	85,2	80,5	1,335
260	85,13	78,24	1,273
280	86,2	78,12	1,326
305	40,4	28,3	1,039

Tableau III.4.1. : Indices de cristallinité et rapport d'intensité des bandes infrarouge à 1426 cm⁻¹ et 1403 cm⁻¹ de la cellulose microcristalline "Sigma" naturelle et traitée à plusieurs températures (temps de séjour de 15 min)

La structure de la cellulose est dégradée à 305°C. Pour des températures de traitement plus faibles, sa cristallinité n'est pas modifiée, il semble même que la cellulose traitée à 280°C soit légèrement plus cristalline.

Les deux courbes d'étalonnage calculées selon les méthodes (1) et (2) sont données par la figure III.4.3.:

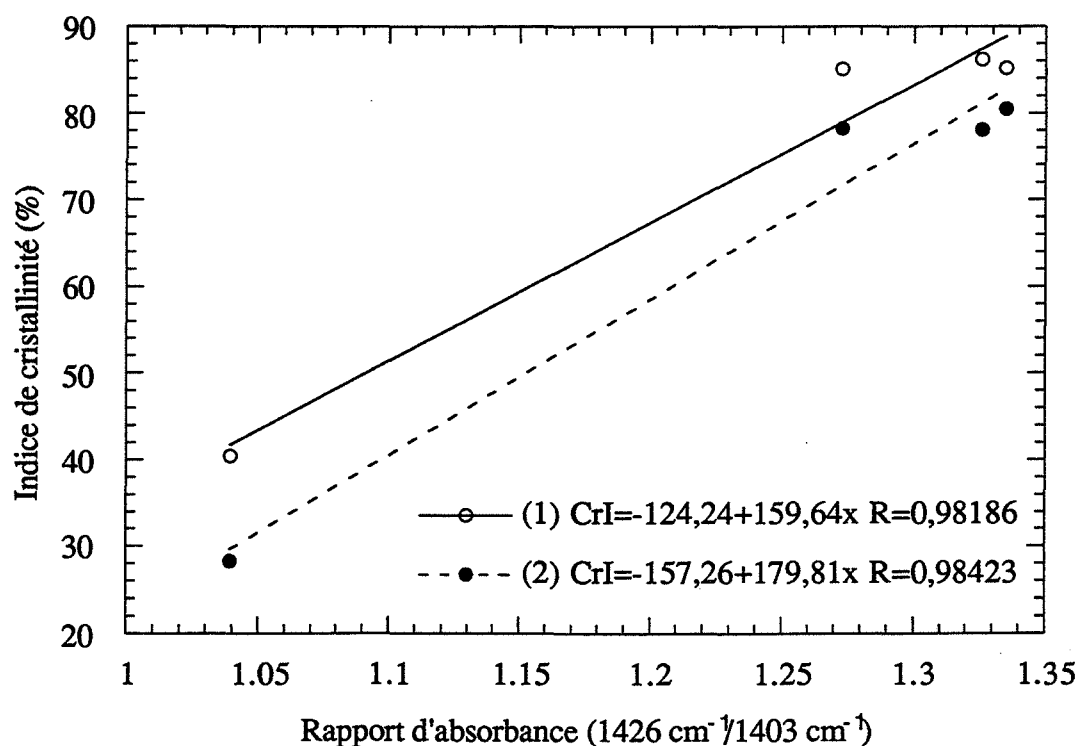


Fig. III.4.3. : Courbes d'étalonnage déterminées pour deux lignes de base

L'indice de cristallinité, calculé à partir d'une ligne de base à 30° pour la cellulose microcristalline non séchée "Sigma", est de 85,2%. Celui de la cellulose microcristalline "Sigmacell 50" donné par FAN (80) est de 84,5%. Il augmente quand la cellulose est sèche et il est alors égal à 88,8% [FAN 80].

III.4.2.a. Cristallinité des bois de hêtre naturel et traités

Les diffractions des RX de bois naturel et traité à différentes températures dans le four "Lévêque" (cf. II.2.) et broyé à une granulométrie de 500 microns sont représentées sur la figure III.4.4..

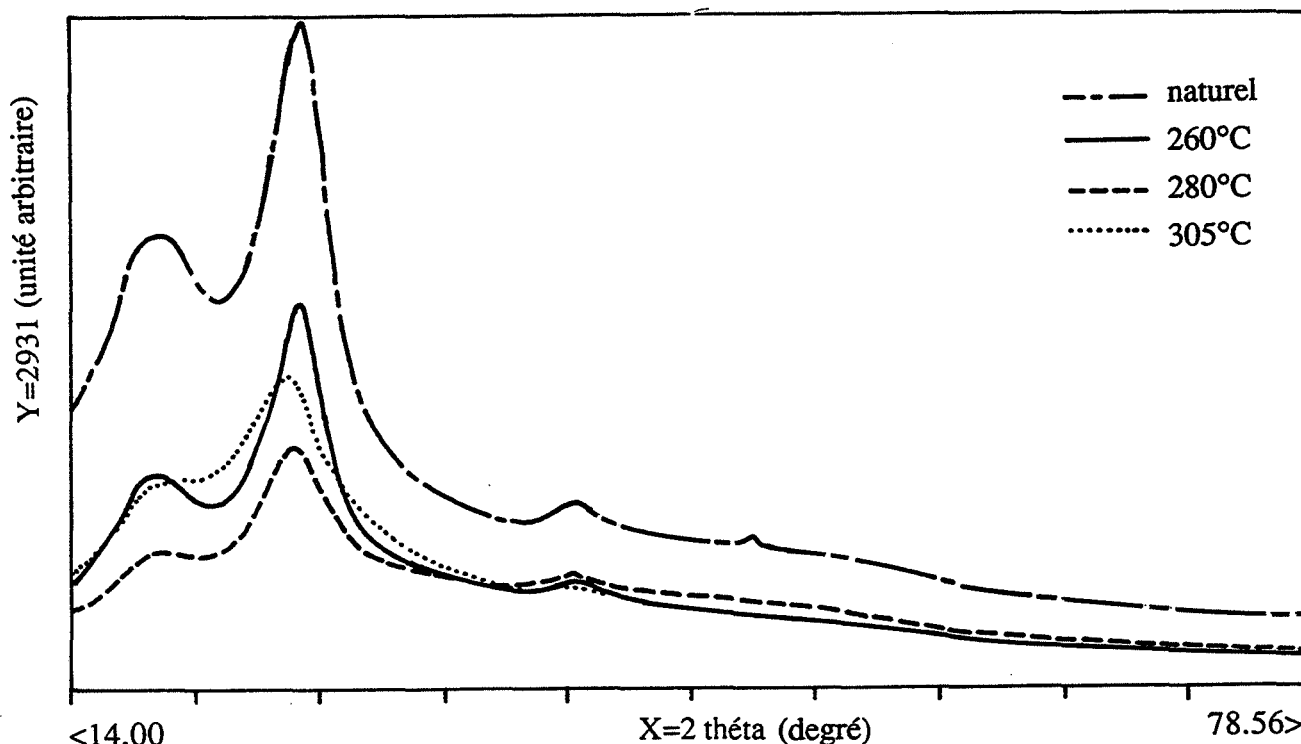


Fig. III.4.4. : Spectres de diffraction des RX de poudres de bois de hêtre naturel et traité à plusieurs températures (temps de séjour de 15 min)

Les indices de cristallinité des poudres de bois sont résumés dans le tableau III.4.2.. La méthode (1) est encore celle qui donne les indices de cristallinité estimés par IR les plus proches de ceux obtenus par diffraction des RX. Comme pour la cellulose commerciale, le bois traité à 280°C semble être légèrement plus cristallin que le bois naturel ou traité à 260°C . Cela peut signifier que les cristallites de cellulose du bois sont plus organisées à cette température (reproductibilité du motif élémentaire à courte, mais aussi à moyenne distance).

Température de traitement (°C)	Indice de cristallinité (%)	
	(1)	(2)
naturel (déterminé à partir de l'infrarouge)	70,6 (65,9)	61,8 (69)
260	69,7	57
280	79,6	54,21
305	48,3	36,9

Tableau III.4.2. : Indices de cristallinité de poudres de bois de hêtre naturel et traité à plusieurs températures (temps de séjour de 15 min) calculés selon les trois lignes de base (1) et (2)

Cependant, le fait de broyer le bois sous forme de poudre diminue la cristallinité de la cellulose. Pour cette raison, nous avons étudié la cristallinité d'échantillons de bois de hêtre massif naturel et traité à 250°C selon les trois plans ligneux. Les indices de cristallinité (déterminés en prenant la ligne de base selon la méthode (1)) sont résumés dans le tableau III.4.3..

C'est dans le plan RT perpendiculaire à l'orientation des fibres de cellulose que l'indice de cristallinité est le plus faible. Lors du traitement à 250°C, l'indice de cristallinité dans le plan RT ne semble pas affecté alors que dans les deux autres plans, il diminue.

	Plans ligneux	Indice de cristallinité (%) (méthode 1)
Hêtre naturel	RT	74
	LR	88,5
	LT	91
Hêtre traité à 250°C	RT	76,5
	LR	85,6
	LT	87,7

Tableau III.4.3. : Indices de cristallinité d'échantillons de bois de hêtre naturel et traité à 250°C (temps de séjour de 15 min) selon les trois plans ligneux par diffraction des RX

Outre les différences observées au niveau des indices de cristallinité déterminés selon SEGAL (59), d'autres apparaissent au niveau de l'allure du spectre de diffraction des RX. En effet, un pic très intense (Fig. III.4.5.) correspondant à une distance interréticulaire de 2,603 Å, n'existe que sur le spectre du plan RT. Nous avons vérifié l'existence de ce pic sur plusieurs

échantillons. En les faisant tourner autour de l'axe β , ce pic demeure alors qu'en faisant varier l'angle φ , c'est à dire le plan observé, il disparaît. Celui-ci peut être assimilé au plan -231 de la cellulose native, plan qui est parallèle au plan RT. Dans les deux autres plans LR et LT, un pic apparaît pour une distance interréticulaire de 2,01 Å (correspond lui aussi à un pic que nous retrouvons moins intense dans la cellulose native).

Selon les plans observés, des modifications apparaissent après un traitement à 250°C. Dans le plan RT, l'intensité relative du pic I-231 par rapport à l'intensité du pic du plan 002 diminue légèrement à 250°C (Fig. III.4.5.). Dans les plans LR (Fig. III.4.6.) et LT (Fig. III.4.7.), quelques modifications apparaissent pour le pic correspondant à une distance interréticulaire de 2,01 Å. En effet, dans le plan LR, son intensité augmente, alors que dans le plan LT, il semble avoir disparu. Lorsque nous faisons tourner l'échantillon autour de l'axe, ce pic a tendance à réapparaître. Ce plan peut être déformé au cours du traitement thermique étant donné qu'un fort retrait tangentiel se produit, que le retrait radial est beaucoup plus faible et que le retrait longitudinal est presque inexistant. Cette hypothèse demande d'être cependant vérifiée car les bois naturel et traité observés sont deux échantillons différents et ne sont peut-être pas exactement dans le même plan.

La maille cristalline semble modifiée par le traitement à 250°C surtout dans le plan RT (intensité I002), bien que les indices de cristallinité n'évoluent pas énormément. D'autres modifications de la structure de la cellulose sont apparues dans les plans LR et LT à 250°C. A cette température de traitement, nous n'observons pas encore de perte de masse pour l' α -cellulose du hêtre (cf. III.2.2.).

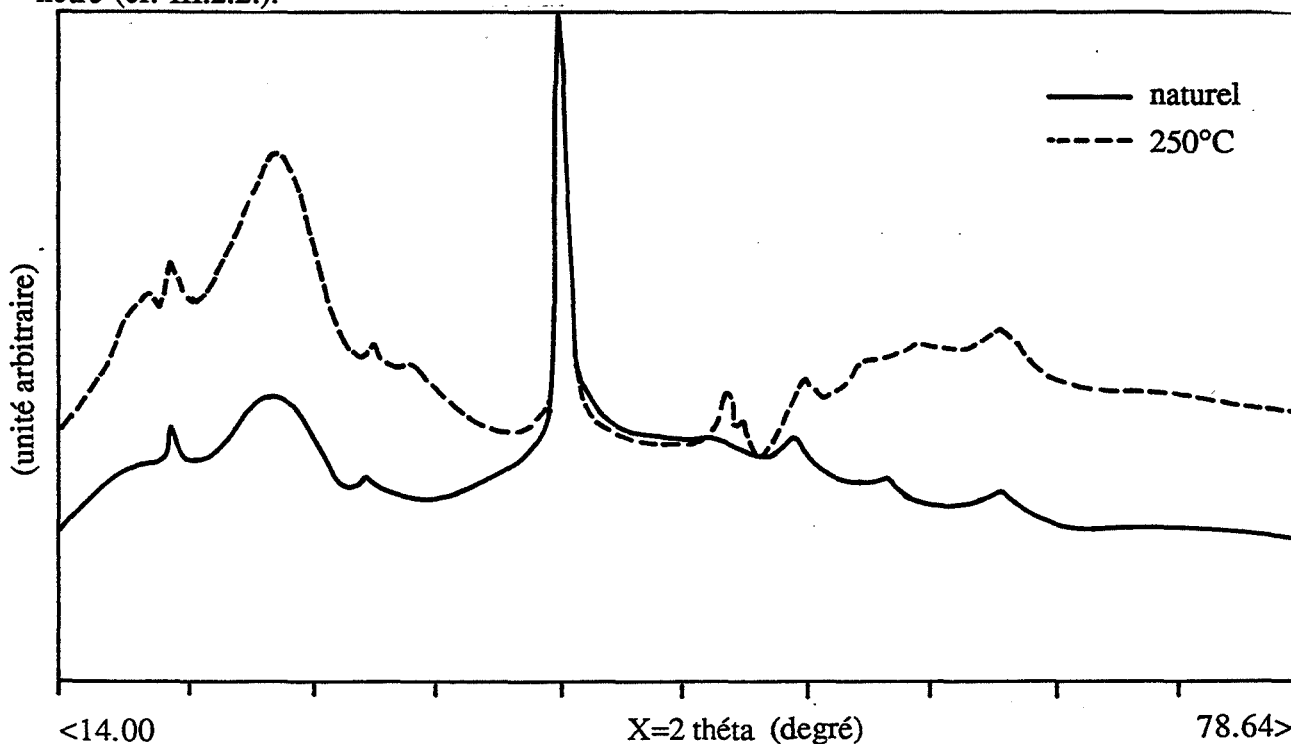


Fig. III.4.5. : Spectres de diffraction des RX du plan RT d'un échantillon de bois de hêtre massif naturel et traité à 250°C (temps de séjour de 15 min)

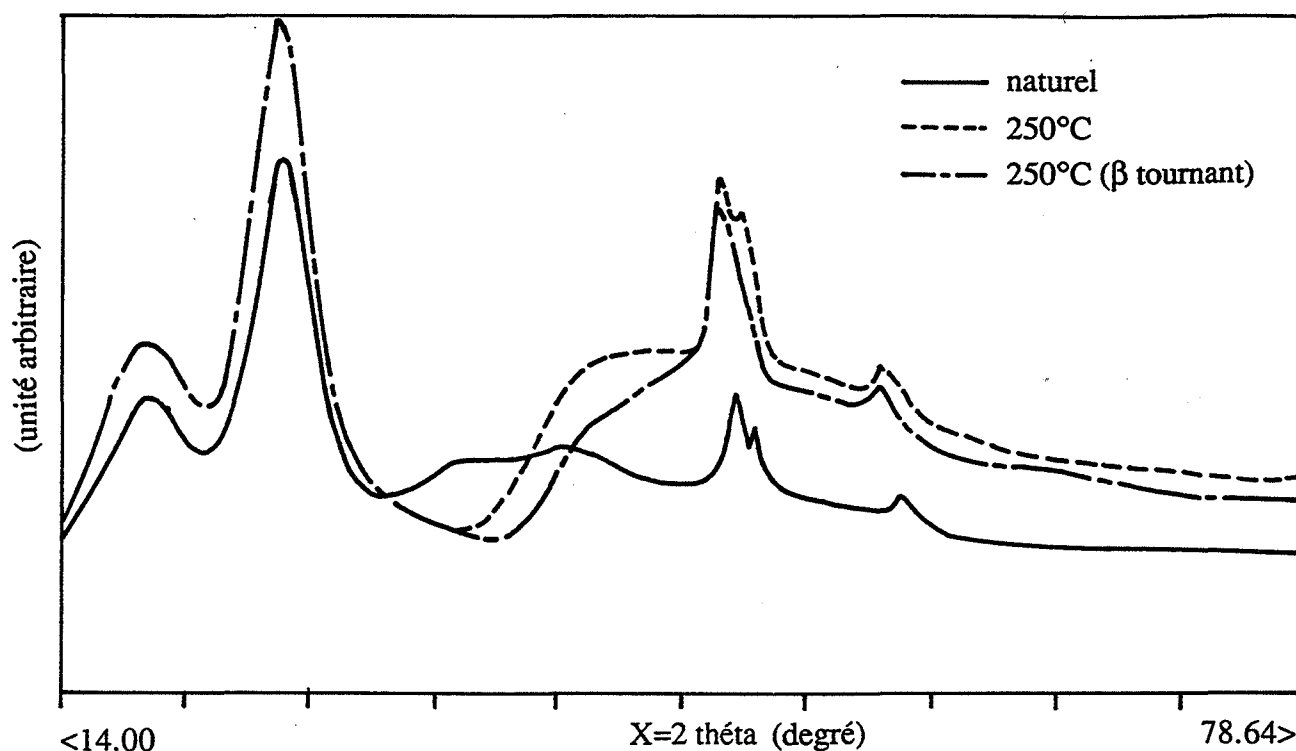


Fig. III.4.6. : Spectres de diffraction des RX du plan LR d'un échantillon de bois de hêtre massif naturel et traité à 250°C (temps de séjour de 15 min)

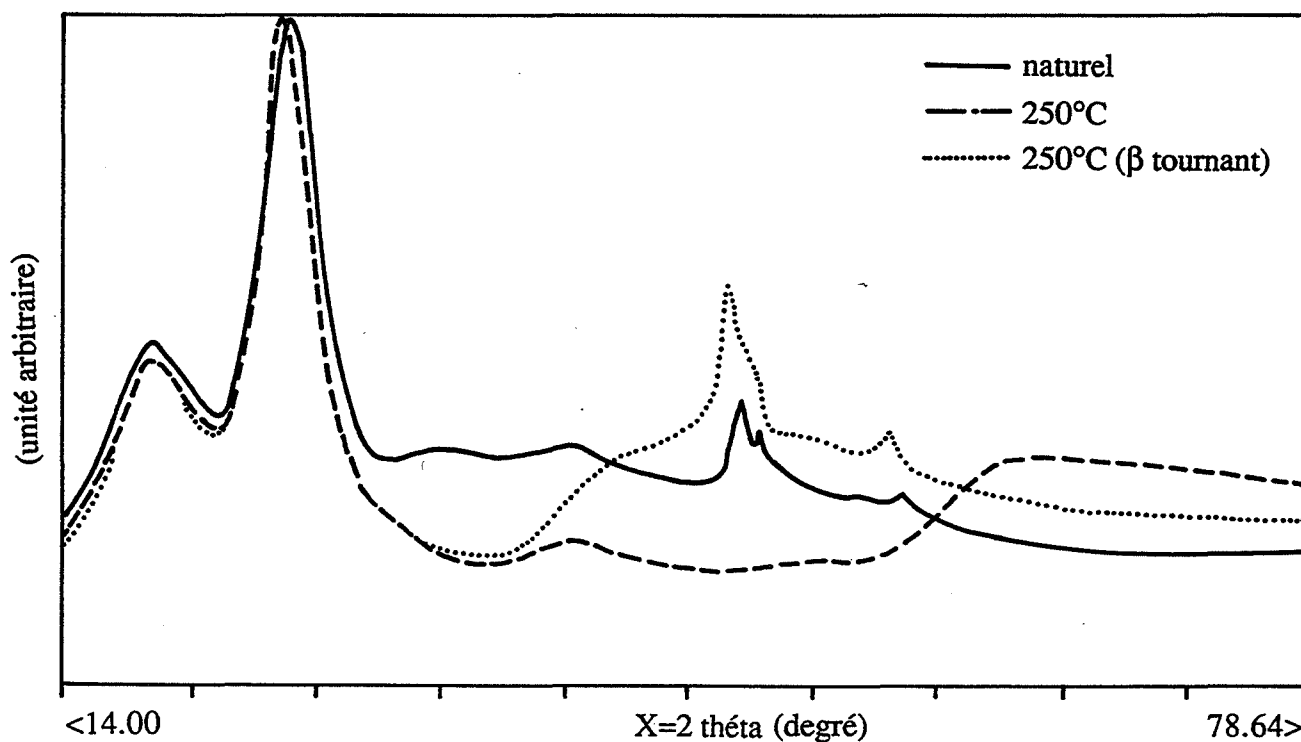


Fig. III.4.7. : Spectres de diffraction des RX du plan LT d'un échantillon de bois de hêtre massif naturel et traité à 250°C (temps de séjour de 15 min)

III.5. ETUDE DE L'EVOLUTION DE PLUSIEURS COMPOSES PAR DOSAGES CHIMIQUES

A partir de quelques dosages, nous pouvons suivre l'évolution des principaux composés du bois avec la température: lignines, hémicelluloses et cellulose.

Après extraction au mélange alcool-benzène, une hydrolyse acide des bois naturel et traités à différentes températures permet de quantifier pondéralement les lignines de Klason qui représentent les insolubles dans l'acide sulfurique. La faible partie de lignines solubles dans cet acide est évaluée par spectrométrie ultraviolette (UV).

La masse des composés insolubles dans l'acide augmentent avec la température de traitement à cause des condensations chimiques qui se produisent dans le bois alors que les lignines natives ont plutôt tendance à diminuer. Nous montrons ce phénomène en dosant les fonctions cinnamaldéhydes constitutives des lignines.

A partir de l'hydrolysate acide contenant les monomères de sucre des hémicelluloses et cellulose du bois, l'évolution du taux de carbohydrates du bois naturel en fonction de la température de traitement est quantifié par chromatographie liquide haute performance (HPLC). Le taux de glucose sera vérifié au moyen d'un glucostat.

III.5.1. Matériel et méthode

III.5.1.a. Matériel

Tous les bois rétifés utilisés pour les dosages chimiques sont traités thermiquement sous forme de barreau 3 x 4 x 9 cm dans le réacteur pilote "Levêque" (cf. partie II).

Ces matériaux sont broyés sous forme de sciures de granulométrie inférieure à 500 microns dans un broyeur à couteau puis homogénéisés. Les sciures sont séchées en étuve à 100°C puis refroidies dans un dessiccateur contenant du silicagel pendant une heure avant toute pesée.

Matériel

- Spectromètre U.V. "Kontron" (Uvikon 860)
- Chromatographie liquide haute performance (cf. ANNEXE III.D)
 - pompe "Waters" 501

- injecteur "Waters"
- précolonne Carbo P "Bio-Rad"
- colonne HPX 87 P "Bio-Rad" thermorégulée
- détecteur réfractomètre Multiref 902 "Optilab"
- intégrateur "Waters" 745.
- Glucostat "Beckman".

III.5.1.b. Méthode

Extractions

- Extraction à l'alcool-benzène

Avant l'hydrolyse acide, une extraction des sciures de bois au mélange alcool-benzène est nécessaire pour enlever les résines, les huiles, les graisses, les cires et les tannins (Norme ASTM 1107-56). En effet, ces composés insolubles dans l'acide fausseraient le dosage de la lignine de Klason s'ils n'étaient pas éliminés.

L'extraction se fait à chaud au moyen d'un soxhlet, d'un réfrigérant, d'un ballon de 500 ml dans lequel sont introduits 300 ml du mélange alcool éthylique-benzène (V/V, 1/2) et quelques grains de pierre ponce. Environ 2 g de sciures de bois sont introduits dans la cartouche insérée dans le soxhlet. Afin d'éviter que le bois ne soit entraîné par siphonnage, un morceau de coton est placé au-dessus des échantillons de sciure. A partir du premier reflux, l'extraction est laissée 24 heures (8 reflux/heure). Le pourcentage de composés extractibles T du bois est :

$$T = (M_1 - M_2 / M_1) \times 100 \quad (35)$$

M_1 : masse de bois sec avant extraction

M_2 : masse de bois sec après extraction

- Extraction à l'eau

Cette extraction est nécessaire pour enlever les composés solubles dans l'eau. Peser environ 1 g de bois extrait au mélange alcool benzène et l'extraire dans 400 ml d'eau bouillante pendant 3h en agitant de temps en temps avec une baguette de verre. Filtrer ensuite sur un papier filtre posé sur un entonnoir ; l'ensemble est placé sur une fiole à vide reliée à une trompe à eau. Laver avec 100 ml d'eau chaude et 50 ml d'alcool à 95 %. Laisser sécher. Le résidu sera utilisé pour l'hydrolyse acide.

Une extraction à l'alcool éthylique pur est nécessaire si le bois est très riche en tanins.

Hydrolyse acide (Norme ASTM 1106-56)

Le résidu provenant de l'extraction à l'eau est transféré dans un petit bécher et mis en suspension avec 15 ml d'acide sulfurique à 72 % pendant deux heures à température ambiante.

L'ensemble est ensuite versé dans un ballon de un litre dans lequel l'acide sulfurique est dilué à 3 % par addition de 560 ml d'eau bidistillée. Faire bouillir pendant quatre heures à reflux.

Filtrer sur un creuset filtrant (porosité 5 à 15 microns) puis laver le résidu avec 500 ml d'eau chaude. Sécher le résidu en étuve.

- Lignines de klason

Le résidu correspond à la lignine de Klason. Le pourcentage de lignine de Klason du bois extrait au mélange alcool-benzène est :

$$\% (\text{lignine/bois extrait}) = (\text{masse lignine} / \text{masse bois extrait}) \times 100 \quad (36)$$

Le pourcentage de lignine du bois sec non extrait est :

$$\% (\text{lignine/bois sec}) = [\% (\text{lignine/bois extrait}) \times (100 - \% \text{ extractibles})] / 100 \quad (37)$$

Une faible part de lignines est "soluble" dans l'acide sulfurique [LAI 71] et se retrouve dans l'hydrolysate avec les sucres. Pour quantifier les lignines solubles dans l'acide et les monomères de carbohydrate, nous versons l'ensemble du filtrat dans une fiole jaugée de un litre que nous complétons jusqu'au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. Cette solution est utilisée pour le dosage des lignines solubles dans l'acide et pour le dosage des sucres.

- Lignines solubles dans l'acide

Les lignines solubles dans l'acide résultent de produits de dégradation des lignines dont le taux augmente lorsque les conditions d'hydrolyse sont plus sévères. En fait, le terme de lignines solubles n'est pas exact car elle est davantage une suspension colloïdale dans la phase acide qu'un solide dissout [KAAR 91]. Néanmoins, nous emploierons le terme ASL (Acid soluble lignin) tout au long de cette étude pour désigner ces produits de dégradation.

L'ASL peut être détectée par spectrométrie UV. La mesure est effectuée dans le domaine 200-205 nm et à 280 nm [MAEKAWA 89, SWAN 65].

Trois unités des lignines absorbent vers 205 nm : les syringyles (acide syringique 217,2 nm), les guaïacyles (acide vanillique 206,8 nm) et les p-hydroxybenzoïles (acide p-hydroxybenzoïque 205,2 nm). L'acide p-hydroxybenzoïque est celui que nous trouvons dans le filtrat acide [MAEKAWA 89]. Les unités syringyle et guaïacyle des lignines peuvent être déméthylées dans l'acide sulfurique [YASUDA 87].

A 280 nm, l'absorbance est due en partie aux benzénoïdes de la lignine, mais elle provient surtout des produits de dégradation des carbohydrates comme le furfural et l'hydroxyméthylfurfural [MAEKAWA 89]. L'absorbance de ces deux composés à 205 nm n'est pas nulle [KAAR 91] mais elle est très faible comparativement à celle des produits de dégradation de la lignine.

La solution de référence est une solution d'acide sulfurique 3 % diluée 1,74 fois afin qu'elle soit très voisine de celle contenue dans nos solutions à analyser.

Afin de vérifier la loi de Lambert-Beer les solutions à doser sont diluées. Dans ce cas, il faut obligatoirement diluer la solution de référence dans les mêmes proportions.

Le pourcentage de lignine soluble dans l'acide est calculé selon la formule suivante :

$$\% \text{ lignine soluble dans l'acide} = \frac{D V (A_s - A_b)}{l a W} 100 \quad (38)$$

D : facteur de dilution

V : volume du filtrat (l)

A_s : absorbance de l'échantillon (DO)

A_b : absorbance de la solution inférieure (DO)

W : masse de bois hydrolysé (g)

a : absorptivité du bois (l/g cm)

l : épaisseur cuve (1 cm)

Les absorptivités des ASL les plus couramment admises aux diverses longueurs d'onde sont [MAEKAWA 89]:

à 205 nm	$a = 110 \text{ l/g cm}$
à 280 nm	$a = 23,6 \text{ l/g cm}$ pour les feuillus
	$a = 23,3 \text{ l/g cm}$ pour les résineux.

- Dosage des carbohydrates

Dans une fiole jaugée de 20 cm³, une quantité connue (environ 10 mg) d'étalon interne (l'érythritol) est introduite.

Nous complétons jusqu'au trait de jauge avec la solution à analyser. La solution acide est neutralisée à pH 7 avec de l'hydroxyde de baryum (20 g/l) car la colonne d'HPLC utilisée ne supporte qu'une gamme de pH comprise entre 5 et 9. Ensuite, la solution est placée une nuit au réfrigérateur afin que l'hydroxyde de baryum précipite puis filtrée sur un filtre 0,45 micron. Le résidu d'hydroxyde est lavé avec 20 ml d'eau afin de minimiser les pertes de sucre par adsorption.

La solution bien homogénéisée peut être ainsi analysée en HPLC (cf. ANNEXE III.D.). Les échantillons peuvent être concentrés 5 fois par lyophilisation. Ils sont analysés en HPLC sous forme concentrée et non concentrée.

Nous avons travaillé dans les conditions suivantes:

température colonne : 55°C

débit phase mobile : 0,4 ml/min

phase mobile : eau déionisée, dégazée et filtrée sur un filtre 0,22 micron

Les temps de rétention de chacun des sucres détectés et analysés sont :

- Cellobiose : 16,41 min

- Glucose : 19,87 min

- Xylose : 21,81 min

- Galactose : 23,82 min

- Arabinose : 26,84 min

- Mannose : 28,14 min

- Erythritol : 34 min

Etant donné qu'un étalon interne est incorporé aux échantillons la méthode d'étalonnage interne est utilisée au niveau de l'intégrateur. Les résultats sont donnés directement en pourcentage de chacun des sucres contenus dans le bois sec.

- Dosage du glucose avec un glucostat

Le filtrat recueilli après hydrolyse acide et ramené à un litre est directement analysé au glucostat.

Le principe de dosage par glucostat est basé sur la détermination de la quantité d'oxygène nécessaire, en présence d'une enzyme (glucose oxydase), pour oxyder le glucose. Le nombre de moles de glucose oxydé est égal au nombre de moles d'oxygène consommé. Le glucostat est calibré grâce à une solution étalon de glucose d'une concentration de 1,5 g/l.

- Dosage des radicaux cinnamaldéhydes de la lignine

L'acide chlorydrique produit un complexe coloré rouge entre le phloroglucinol et le radical cinnamaldéhyde de la lignine.

Deux échantillons de sciure de bois de hêtre de 8 mg environ chacun (diamètre compris entre 220 et 500 microns), sont placés dans deux tubes. Dans le tube référence, 0,5 ml d'éthanol 95° sont introduit et dans le tube échantillon, 0,5 ml du mélange phloroglucinol-éthanol (m/m : 2/98). 5 minutes plus tard, 0,5 ml d'acide chlorydrique 5,6N sont introduit dans chacun des tubes. Un temps d'incubation de 15 minutes est nécessaire et le liquide surnageant est ensuite retiré puis le résidu est lavé avec 3 à 4 ml d'éthanol pendant une minute. 2 ml d'un mélange de bromure

d'acétyl - acide acétique glacial (m/m = 25/75) sont introduits dans les deux tubes et agités à des intervalles de 10 minutes. Le bromure d'acétyl permet de "relarguer" le complexe coloré rouge dans la phase liquide. Après 30 minutes, le liquide surnageant dont le maximum d'absorption se situe à 545 nm [GARCIA 87] est passé en spectrométrie visible.

Cette méthode demande une très grande répétabilité dans les manipulations et des temps rigoureusement respectés.

Une courbe étalon est déterminée à partir de lignine de bouleau très pure de Cultor Co de Kantvik en Finlande.

Elle est obtenue selon le protocole suivant : bois de bouleau explosé à la vapeur à 210°C pendant 4 min. La lignine est extraite à partir d'une suspension de bois à 6 % dans 6 % de NaOH à 250°C. Après filtration et lavage à l'eau, la précipitation de la lignine est achevée en baissant le pH à 2,8 et en chauffant à 90°C pendant 5 min. La lignine est ensuite séchée à température ambiante, puis à 80°C. Elle est à nouveau lavée (29 l d'eau par kg de lignine) puis séchée.

Quelques analyses montrent que le taux de monosaccharides est de 4,8 %, de cendre de 0 % et d'azote de 0,2 %.

Cette lignine ayant une granulométrie très fine, le prélèvement du liquide surnageant est rendu difficile.

La courbe d'étalonnage est la suivante :

$$\text{Absorbance} = -0,0025714 + 0,14757 (\text{masse lignine}) \quad (39)$$

Le coefficient de corrélation R est de 0,99535.

III.5.2. Dosage des composés extractibles au mélange alcool-benzène des bois de hêtre et de pin

Dans le tableau III.5.1 sont présentés les résultats pour le hêtre et le pin naturels et traités à différentes températures pendant 15 min.

Essences	Température de traitement (°C)						
	naturel	220	240	250	260	280	305
Hêtre	2,7	10	8,2	6	7	5,1	4,2
	(1,7)	(2,1)	(0,2)	(1,6)	(2,3)	(0,4)	(0,7)
Pin	1,2	7,6	5,5	3,5	4,7	5,6	2,8
	(3,2)	(1,2)	(0,9)	(3,3)	(0,02)	(2,2)	(1,2)

Tableau III.5.1.: Pourcentages des composés extractibles au mélange alcool-benzène (*(écart-type)*) des bois de hêtre et de pin pour différentes températures de traitement (temps de séjour de 15 min).

Du fait que les cartouches sont en papier, il est très difficile d'avoir leur masse sèche et donc de calculer des taux d'extractibles précis. Néanmoins, celui-ci est plus élevé pour des bois traités que pour des bois naturels et ce pour les deux essences. Ceci confirme les résultats obtenus pour des traitements de 30 min de sciure de bois sur micropilote [AVAT 89]. Cette augmentation est due aux composés non volatils obtenus au cours du traitement et qui sont extraits.

III.5.3. Taux de lignines des bois naturels et réifiés de hêtre et de pin

Pour le bois naturel, le taux de lignines total peut être déterminé en additionnant le taux de lignines de Klason et celui de lignines solubles dans l'acide (ASL). Par contre, lorsque les bois sont traités cela n'est plus valable car les lignines de Klason qui représentent les insolubles dans l'acide augmentent, alors que les lignines natives diminuent lorsque la température croît puisque celle-ci subit des condensations mises en évidence grâce à l'infra-rouge (cf. III.3.). C'est pourquoi nous étudierons l'évolution des radicaux cinamaldéhydes de la lignine avec la température.

III.5.3.a. Lignines de Klason

Les pourcentages d'insolubles dans l'acide (lignines de Klason pour les bois naturels) des échantillons de hêtre et de pin naturels et réifiés 15 min sont présentés dans le tableau III.5.2.

		Température de traitement (°C)					
		naturel	240	250	260	280	305
Hêtre	% insolubles dans l'acide (<i>ecart-type</i>)	17,2 (1)	23,6 (1,13)	24,1 (1)	27,5 (1,2)	42,1 (1,9)	55,3 (1,6)
	ΔL (%)	0	36,8	39,5	59,7	144	220
Pin	% insolubles dans l'acide (<i>ecart-type</i>)	27,1 (2,3)	27,7 (1)	30,4 (0,3)	40,7 (1,1)	48,5 (1,5)	57 (2)
	ΔL (%)	0	2,3	12,4	50	79	110

Tableau III.5.2. Pourcentages des insolubles dans l'acide des bois de hêtre et de pin pour différentes températures de traitement (temps de séjour de 15 min) et évolution en pourcentage du taux d'insolubles dans l'acide par rapport au bois naturel (ΔL)

Le pin est beaucoup plus riche en lignines que le hêtre. Mais au cours du traitement thermique, le taux d'insolubles dans l'acide croît beaucoup plus vite pour le hêtre que pour le pin lorsque la température augmente. Si pour un chauffage de 5 minutes, les unités guaiacyles se condensent davantage que les unités syringyles [WAYMAN 79], il semble qu'après 15 minutes de traitement thermique, les condensations soient plus importantes et plus rapides pour les unités syringyles que guaiacyles.

Par ailleurs, les lignines des bois naturels des résineux ont plus d'unités condensées (environ 65%) que ceux des feuillus (environ 55%) (cf. Tableau I.2.6.). Ainsi, le fait que les condensations peuvent davantage se créer dans les lignines des feuillus est une deuxième explication.

Lors du traitement thermique, la masse diminue avec la température. Celle-ci est principalement due à la décomposition des carbohydrates plus fragiles que les lignines. Il est alors aisé de comprendre que le taux d'insolubles dans l'acide augmente artificiellement avec la température. Nous calculons alors le taux d'insolubles dans l'acide rapporté à la masse de bois avant traitement thermique (Tableau III.5.3.).

Essence	Température de traitement (°C)					
	naturel	240	250	260	280	305
Hêtre	17,2 (1)	21,6 (1,3)	20,1 (1,2)	22,1 (1,3)	32,3 (1,9)	38,6 (2,3)
Pin	27,1 (2,3)	24,2 (1,4)	26 (1,5)	33,7 (1,2)	37,9 (1,3)	40,5 (1,4)

Tableau III.5.3. : Pourcentages des insolubles dans l'acide (*écart-type*) des bois de hêtre et de pin corrigés de la perte de masse pour différentes température de traitement (temps de séjour de 15 min)

L'augmentation des insolubles dans l'acide sulfurique confirme les condensations des lignines déjà observées en IR (cf. III.3.) et s'explique surtout par une recondensation de produits de dégradation qui deviennent alors insolubles dans l'acide. Cette augmentation est très significative à 280 et 305 °C. Or pour ces températures, les hémicelluloses sont pratiquement toutes détruites, cela signifierait que ces produits de dégradation proviennent en grande partie des carbohydrates.

III.5.3.b. Lignines solubles dans l'acide

Les lignines solubles dans l'acide (ASL) formées au cours de l'hydrolyse par l'acide sulfurique sont des produits de dégradation des lignines de Klason de bas poids moléculaire [KAAR 91a et b]. Elles peuvent provenir des complexes ligno-carbohydrates (LCC) riches en fonctions p-hydroxybenzoïques (absorbant à 205 nm) et de quelques produits de dégradation des carbohydrates.

205 nm est appropriée pour les feuillus mais pour les résineux la longueur d'onde est plus basse. L'analyse des spectres montre que les maximums se situent à 205 et 278 nm pour le hêtre naturel et à 190 et 278 nm pour le pin. Nous nous plaçons toujours au maximum d'absorption des solutions.

La loi de Beer Lambert est parfaitement vérifiée pour tous les essais à 205 nm, aussi bien pour les bois naturels que les bois réifiés.

hêtre naturel	Absorbance = $6,97 \cdot 10^{-2} + 3,08$ [concentration]	R = 0,998
hêtre réifié à 260°C	Absorbance = $-1,78 \cdot 10^{-2} + 1,33$ [concentration]	R = 0,999
pin naturel	Absorbance = $-9,25 \cdot 10^{-3} + 0,74$ [concentration]	R = 0,9995
pin réifié à 260°C	Absorbance = $6,5 \cdot 10^{-2} + 0,885$ [concentration]	R = 0,99995

Le taux d'ASL pour les bois de pin et de hêtre naturel et traités à différentes températures sont calculés à 205 nm et 278 nm, bien qu'à 278 nm, le pourcentage obtenu ne corresponde pas exactement au taux de lignines puisque des produits de dégradation des carbohydrates absorbent (Tableau III.5.4.). Les résultats à 278 nm nous informent sur l'évolution de ces derniers avec la température.

	Température de traitement (°C)					
	naturel	240	250	260	280	305
Hêtre						
202 nm	3 (0,3)	2 (0,2)	1,7 (0,5)	1,1 (0,1)	1 (0,1)	---
278 nm	3,9 (0,5)	3,4 (0,2)	3,3 (0,8)	2,4 (0,3)	2,4 (0,2)	---
Pin						
190 nm	0,8 (0,1)	1 (0,3)	0,8 (0,1)	1 (0,2)	1,2 (0,5)	1,4 (0,3)
278 nm	5,2 (0,5)	2,1 (0,2)	2,1 (0,2)	2,8 (0,7)	2,6 (0,1)	---

Tableau III.5.4. Pourcentages de lignines solubles dans l'acide (*(écart-type)*) des bois de hêtre et de pin pour différentes températures de traitement (temps de séjour de 15 min)

En accord avec SCHUNING (68) et MAEKAWA (89), nous constatons que le taux d'ASL des feuillus (hêtre naturel 2,98 %) est plus important que celui des résineux (pin naturel 0,8 %).

Les lignines des résineux sont plus condensées que celles des feuillus et certainement moins attaquées par l'acide sulfurique.

De plus, l'acide p-hydroxybenzoïque est le composé principal que nous retrouvons dans l'ASL. Or, les fonctions p-hydroxybenzoyles participent au LCC des bois. Feuillus et résineux possèdent à peu près le même pourcentage de ce type de fonctions dans leurs lignines. Mais pour les résineux, un plus grand nombre de ces fonctions sont impliquées dans le LCC et sont sans doute moins facilement dégradées par l'hydrolyse acide. En effet, le fait qu'après une deuxième hydrolyse acide de la lignine de hêtre, sont encore présents des xyloses et acides uroniques qui participent au LCC par des liaisons esters montre que les LCC sont assez stables lors d'une hydrolyse acide [KAAR 91a et b].

Une réserve est à faire quant aux résultats obtenus pour les bois rétiés. En effet, les absorptivités des composés des bois rétiés peuvent différer de celles des bois naturels. Nous observons, par ailleurs, un déplacement des longueurs d'onde correspondant aux maximums d'absorption des solutions vers les hautes fréquences. Lors de la rétification, les lignines attaquées

lors de l'hydrolyse doivent subir une modification au niveau de sa structure par modification des nuages électroniques π (cf. III.3.).

Le taux d'ASL calculé à 205 nm diminue avec la température de traitement du bois de hêtre. Ceci peut provenir du taux d'insolubles dans l'acide qui croît avec la température de traitement rendant les lignines plus résistantes. L'augmentation du taux d'insolubles plus importante et plus rapide pour le hêtre que pour le pin justifie le pourcentage d'ASL qui diminue avec la température pour le hêtre alors qu'il reste à peu près constant pour le pin. De plus, le taux de phénols totaux des bois rétifés de hêtre augmente avec la température de traitement jusqu'à 240 °C [AVAT 89]. Ces composés qui proviennent des lignines sont extraits à l'eau chaude avant l'hydrolyse acide, or, ce sont eux qui pourraient être à l'origine de l'ASL.

Lors du traitement thermique, les carbohydrates sont dégradés et volatilisés. Ainsi, il est normal que le taux de composés absorbant à 278 nm décroisse.

Dans le cas du hêtre, le pourcentage de composés absorbant à 278 nm diminue moins vite que celui à 202 nm (Tableau III.5.5.). Il semble donc que la condensation des lignines soit plus rapide que la dégradation des carbohydrates.

Pour le pin, le pourcentage de composés absorbant à 278 nm a déjà très nettement diminuer à 240°C pour se stabiliser ensuite. Si ces composés proviennent essentiellement des carbohydrates, cela est en accord avec les résultats obtenus en thermogravimétrie montrant une dégradation des carbohydrates des résineux plus importante que celle des feuillus à basse température.

	Température de traitement (°C)				
	naturel	240	250	260	280
Hêtre					
202	1	0,68	0,56	0,37	0,35
278	1	0,83	0,85	0,61	0,62
Pin					
190	1	1,29	0,99	1,2	1,54
278	1	0,4	0,41	0,51	0,51

Tableau III.5.5. : Rapports des taux d'ASL pour différentes températures de traitement (temps de séjour de 15 min) par rapport à celui obtenu pour le bois naturel de hêtre et de pin à 190 et 278 nm.

III.5.3.c. Les radicaux cinnamaldéhydes des lignines de bois naturel et rétiifiés

Pour ces essais, le bois de hêtre est traité thermiquement sous forme de sciures pendant 30 minutes dans le réacteur de laboratoire (cf. II.2.). Pour ces sciures, ont été réalisés différents dosages : les lignines de Klason [AVAT 89], le taux de radicaux cinnamaldéhydes et les phénols totaux dans les composés extractibles à l'eau [AVAT 89]. A partir de l'absorbance des fonctions cinnamaldéhydes et une courbe étalon (39) réalisé à partir de lignine explosée (cf. III.5.1.), un pourcentage de lignines est calculé. Tous ces résultats représentatifs de dix essais sont présentés dans le tableau III.5.6..

Température de traitement (°C)	Lignine de Klason (%) [AVAT 89]	Lignine calculée à partir des fonctions cinnamaldéhydes(%)	Phénols totaux g/gbois [AVAT 89]
Naturel	19,09	18,94	$3,7.10^{-3}$
200	20,58	22,58	$4,33.10^{-3}$
220	19,86	28,68	$5,3.10^{-3}$
240	23,14	13,94	$7,3.10^{-3}$
260	30,77	2,42	$6,5.10^{-3}$
280	36,9	1,99	$1,75.10^{-3}$

Tableau III.5.6. Lignine de Klason, lignine calculée à partir des fonctions cinnamaldéhydes et phénols totaux des extractibles à l'eau pour des bois de hêtre naturel et traités à différentes températures (temps de séjour de 30 min).

Nous pouvons observer une diminution importante du taux de lignines calculé à partir des radicaux cinnamaldéhydes après 220°C alors que le taux d'insolubles dans l'acide ("lignine de Klason") augmente assez fortement. Cela est très significatif à 260 et 280°C.

La présence de composés phénoliques liés aux polysaccharides tel que la p-hydroxybenzaldéhyde, la vanilline ou la syringaldéhyde, donne une couleur positive avec le test HCl-phloroglucinol et interfère avec la détermination des lignines [GARCIA 87]. Comme les échantillons de sciures de bois de hêtre ne sont pas extraient avant le test et que le taux de phénols totaux analysés lors d'une extraction à l'eau augmente avec la température de traitement, ce phénomène peut alors expliquer un taux élevé de lignines calculé à 220°C. A 240°C, le pourcentage de phénols est encore plus élevé, mais les condensations plus intenses font chuter le taux de lignine native.

III.5.4. Dosage des carbohydrates

Nous avons pu observer en thermogravimétrie et en spectrométrie infrarouge (cf. III.2. et III.3.) que les hémicelluloses sont dégradées très tôt au cours du traitement thermique.

Par HPLC, nous quantifions l'évolution de ces différentes hémicelluloses sous forme de monomère de sucre (glucose, xylose, galactose, arabinose, mannose) après hydrolyse acide. Le glucose provient essentiellement de l'hydrolyse de la cellulose; quelques pourcents sont issus des glucomannanes [HSU 88]. Le glucose sera également dosé à l'aide d'un glucostat.

Une hydrolyse acide réalisée sur 1g de cellulose pure microcristalline "sigma" dans les mêmes conditions que pour le bois, donne après filtration sur creuset filtrant un rendement de 99,57 %. Le filtrat acide passé directement au glucostat donne un rendement en glucose de 85 % (+/-7). Après neutralisation, filtration et injection en HPLC, le taux de glucose est de 86,7 % (+/-1,9). A cela il faut ajouter le taux de cellobiose qui est de 5,2 % (+/-4), le taux de cellulose serait ainsi de 92 % (+/-6).

La présence de cellobiose montre que l'hydrolyse de la cellulose n'est pas totale selon nos conditions expérimentales. Cependant, des temps d'hydrolyse plus longs ou des conditions plus drastiques auraient l'effet inverse de celui espéré. En effet, l'hydrolyse serait alors accompagnée d'une dégradation plus importante de la cellulose initiale donnant alors beaucoup moins de glucose [BOUCHARD 92].

Mais le fait que le rendement maximum ne soit pas atteint en additionnant glucose et cellobiose peut avoir une autre origine. En effet, le glucose obtenu après hydrolyse acide peut subir des réactions de dégradation ou de réversion donnant des sucres anhydres ou des disaccharides [BOUCHARD 92]. En fait, tous les monomères de sucres peuvent subir ces dégradations. Les hexoses donnent naissance à l'hydroxyméthylfurfural (0,4 à 0,6 % environ) et à l'acide levulinique (0,4 % pour les feuillus, 0,5 % environ pour les résineux). Les pentoses donnent plutôt du furfural (1 % environ pour les feuillus et 0,3 % pour les résineux) [KAAR 91]. D'après KAAR (91), quelques xylanes restent liés aux acides 4-0 Méthylglucuronique (1 % pour les feuillus et 0,5 % pour les résineux).

Le pourcentage de chacun des monomères de sucre contenus dans les bois secs de hêtre, de pin naturels et traités à différentes températures sont présentés dans le tableau III.5.9..

	Cellobiose	Glucose	Glucose glucostat	Xylose	Galactose	Arabinose	Mannose
Hêtre naturel	6,5 (2,3)	44,3 (5,4)	43,4 (2,3)	13,1 (2)	3,1 (0,9)	2,2 (1,5)	1 (0,9)
240°C	5,3 (1,5)	36,4 (4,5)	---	11,7 (3,4)	0,9 (0,5)	1,8 (0,9)	1,6 (1,5)
250°C	5,7 (0,7)	39,3 (1,6)	---	8,3 (1,4)	1,6 (1)	0,8 (0,6)	1 (0,4)
260°C	5,2 (1,5)	37,7 (2,2)	36,8 (-)	6,1 (1,3)	0,7 (0,19)	1,2 (0,4)	1,2 (0,9)
280°C	4 (1,3)	37,5 (2,5)	37,5 (-)	2 (0,8)	0,3 (0,1)	0,6 (0,6)	0,3 (0,2)
305°C	4,6	26,1	27,2				
Pin naturel	3,3 (1)	35,3 (3,6)	34,6 (1)	5,4 (1,1)	2,3 (0,7)	1,3 (1)	9,5 (0,7)
240°C	4,4 (0,8)	37,8 (2,1)	37,2 (4)	4,7 (1,1)	1,5 (0,7)	0,7 (0,4)	10,3 (1,1)
250°C	3,2 (0,5)	35 (3,8)	---	2,9 (1)	1,1 (0,7)	1,4 (1,1)	7,8 (1,1)
260°C	3,8 (0,3)	35 (3,7)	34,7 (-)	3,1 (0,5)	2,4 (0,9)	0,3 (0,1)	5,5 (0,5)
280°C	2,5 (1,3)	31,3 (2)	---	1 (0,2)	1,2 (0,2)	0,4 (0,01)	1,9 (0,1)
305°C	2,3 (0,3)	27,9 (2,4)	26,2 (3,6)	1,6 (1,6)	0,6 (0,3)	0,6 (0,2)	0,5 (-)

Tableau III.5.7. Rendements en monosaccharides ((écart-type)) des bois de hêtre et de pin naturels et traités à différentes températures (temps de séjour de 15 min).

Les taux de glucose déterminés par HPLC sont confortés par ceux obtenus à l'aide du glucostat. Les écart-types étant importants, nous avons voulu comparer statistiquement le taux d'un monosaccharide aux différentes températures de traitement. Pour cela, nous avons utilisé la loi de Student Fischer qui s'applique très bien pour nos essais (intervalle de confiance : 95 %).

Pour le hêtre, le taux de glucose diminue à 240°C par rapport à celui du bois naturel. Cette dégradation pourrait être due à la dégradation de glucomananes des hémicelluloses au cours de la réification. Par contre ce taux augmente à 250°C pour se stabiliser à 260 et 280°C.

Pour le pin, nous observons également à 240°C une variation du taux de glucose mais celui-ci a tendance à augmenter.

Cependant, les taux de glucose apparaissent statistiquement égaux pour toutes les températures de traitement étudiées inférieures à 305°C. Pour les deux essences, la cellulose commence à être dégradée vers 305°C.

Nous constatons que les hémicelluloses (xylose, galactose, arabinose et mannose) sont déjà attaquées à 240°C mais xylose et mannose baissent réellement à 250°C notamment le mannose qui à 240°C reste à peu près constant.

Le xylose et en particulier le mannose résistent bien à la température. En effet, à 280°C, ils sont toujours présents. Les xyloses et mannoses restants peuvent faire partie des LCC du hêtre dans le premier cas (liaison entre la lignine et l'acide glucuronique des glucuronoxylanes) et du pin dans le deuxième cas (liaison entre la lignine et les acétylglucomannanes et galactanes). De plus, le nombre de liaisons, entre polysaccharides et lignines est plus important pour les résineux que pour les feuillus [TAKAHUSHI 88b], d'où cette stabilité des mannanes.

Or lors de l'analyse en thermogravimétrie de plusieurs polysaccharides, les mannanes sont plus sensibles à la température que les xylanes et l'holocellulose isolée du bois des résineux se dégrade plus rapidement que celle des feuillus. Ainsi, la structure du matériau et les liaisons entre constituants jouent un rôle important dans la dégradation des hémicelluloses du bois. Ceci explique le fait que vers 240-280°C le bois des résineux perde moins de masse que celui des feuillus (en plus du fait que les hémicelluloses des feuillus soit en plus grand nombre que celles des résineux et que la lignine des résineux soit plus stable et en plus grande quantité que celle des feuillus).

III.5.5. CONCLUSION

Au cours du traitement thermique, des modifications chimiques apparaissent au niveau de tous les constituants du bois.

Les insolubles dans l'acide sulfurique, qui ne représentent plus les lignines de Klason pour le bois rétifé, augmentent plus rapidement avec la température de traitement pour les feuillus que pour les résineux. Comme nous avons montré en infrarouge et en thermogravimétrie que les lignines de résineux étaient très stables, cela proviendrait d'une condensation plus intense des lignines de feuillus, en particulier du hêtre, pour un temps de traitement de 15 min à 240°C. Ceci est en corrélation avec le fait que la lignine native dont nous suivons l'évolution à l'aide des radicaux cinnamaldéhydes diminue fortement à 240°C. Cette chute peut aussi être expliquée par un fort taux de produits de dégradation phénoliques.

L'augmentation des insolubles dans l'acide sulfurique rend la lignine plus stable. Elle est donc moins attaquée par l'hydrolyse acide d'où un taux de lignines solubles dans l'acide (ASL) qui diminue lorsque le bois est traité.

Les complexes ligno-carbohydrates (LCC) peuvent jouer un rôle au niveau des ASL. En effet, un nombre important de fonctions p-hydroxybenzoïques impliquées dans les LCC semble augmenter leur résistance à l'hydrolyse acide.

Lorsque les bois sont traités, les produits de dégradation des carbohydrates présents dans le filtrat acide et qui absorbent à 278 nm sont moins nombreux; ils sont dégradés et volatilisés au cours du traitement et ne peuvent donc plus être attaqués par l'hydrolyse acide.

Les hémicelluloses comme les galactanes et arabinanes qui se décomposent à basse température sont certainement celles qui sont attaquées dans les résineux lors de l'hydrolyse acide. En effet, les ASL absorbant à 278 nm diminuent plus rapidement et leur baisse est plus importante pour le pin que le hêtre. Le fait que les mannanes sont plus résistants et qu'ils finissent de se décomposer à température élevée peut être dû à leur participation dans les LCC. Il est très probable que les LCC jouent un rôle important lors du traitement thermique notamment au niveau de la résistance des carbohydrates.

Les produits de dégradation des carbohydrates se recondensent eux aussi faisant augmenter avec les condensations des lignines le taux d'insolubles dans l'acide des bois traités. La part provenant des carbohydrates est plus importante dans le cas du pin que celui du hêtre (le pourcentage du taux d'insolubles dans l'acide par rapport au bois naturel corrigé de la perte de masse est important pour le hêtre alors que pour le pin, il est nul jusqu'à 260°C. Etant donné que ce sont surtout les carbohydrates qui sont dégradés à ces basses températures, les recondensations proviennent de ceux-ci chez le pin). Il serait intéressant de trouver une méthode pour analyser ce qui vient des lignines et ce qui vient des hémicelluloses.

De nombreux produits de dégradation ne sont pas volatilisés à 220°C, et n'étant pas recondensés à cette température, peuvent être extraits au mélange éthanol-benzène. Lorsque la température est plus élevée, soit ils se dégradent plus facilement, soit l'énergie est alors suffisante pour qu'ils se recondensent.

III.6. CONCLUSIONS DE LA TROISIEME PARTIE ET PERSPECTIVES

Dans cette troisième partie, nous avons mis en évidence plusieurs transformations chimiques qui se produisent dans le matériau bois au cours du traitement thermique et qui lui confèrent de nouvelles propriétés. L'intérêt de ce travail est de déterminer l'origine de ces modifications et des différences qui apparaissent entre les essences afin d'une part de maîtriser le

traitement (modélisation du procédé) et d'autre part de caractériser le matériau obtenu en vue de son utilisation.

La composition chimique des bois traités est certainement la principale composante qui influe sur le produit final. Comme il était difficile d'étudier l'évolution de tous les composés constitutifs du bois d'une essence, nous avons comparé plusieurs essences de composition chimique différente afin de pouvoir déterminer la responsabilité des différents constituants dans les modifications physico-chimiques qui apparaissent pendant le traitement thermique. Ces essences locales: deux résineux, pin et douglas, et deux feuillus, hêtre et peuplier, ont été choisis pour leur composition chimique et l'intérêt d'une valorisation de celles-ci, en particulier du peuplier très hygroscopique et de faible valeur. En effet, les deux premiers sont riches en lignines alors que les deux feuillus ont une forte proportion d'hémicelluloses (cf. Tableau I.2.1.). De grandes différences apparaissent aussi dans la nature de ces deux composés: lignines et hémicelluloses. D'autres facteurs de variabilité existent, notamment au niveau de la structure, très importante.

Nous avons montré que les résineux commencent d'être dégradés très tôt (vers 188°C), alors que la décomposition du peuplier et du hêtre débute à température un peu plus élevée (193 et 203 °C respectivement). Cependant, leur perte de masse sont à peu près les mêmes jusqu'à 250°C, et en fin d'isotherme (1 heure à 250°C), elle est plus élevée pour les feuillus que les résineux. A plus hautes températures, la vitesse de perte de masse maximale des résineux se situe vers 315°C alors que celle des feuillus est à 280°C. Pour expliquer ces phénomènes, nous nous sommes aidés de plusieurs techniques (thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse, spectrométrie infrarouge, dosages chimiques et diffraction des rayons X) dont les principaux résultats sont résumés dans le tableau III.6.1. suivant:

BOIS NATUREL	BOIS RÉTIFIÉ MODIFICATIONS OBSERVÉES
HÉMICELLULOSES riches: en acide uronique en 4-O-Méthyl (peuplier) en groupements acétyles (peuplier) en groupements esters (douglas) en arabinose (peuplier-résineux) en galactane (résineux) en mannanes (résineux)	fort dégagement de CO ₂ de méthanol d'acide acétique carboxydaton importante (maximum à 240°C pour le hêtre, 250°C pour le pin, minimum à 230°C pour le peuplier) d'acide acétique d'eau se dégrade très rapidement en deux étapes ⇒ plus fragiles et se décomposent plus rapidement se dégrade rapidement puis beaucoup plus lentement (finit de se décomposer à haute température) - leur participation au complexe ligno-carbohydate les rend plus résistants.

BOIS NATUREL	BOIS RÉTIFIÉ MODIFICATIONS OBSERVÉES
HÉMICELLULOSES riches: en xylanes (feuillus)	vitesse de dégradation lente (finit de se décomposer avant les mannanes) - temps de séjour important.
LIGNINES *riches en groupes méthoxy (peuplier)	fort dégagement de méthanol ⇒ plus fragiles et se décomposent plus rapidement
*très condensées (résineux) nombre de cycles aromatiques élevé (résineux) présence de fonctions carbonyles conjuguées au cycle benzénique présence de liaisons éthyléniques non conjuguées ou cétones $\alpha\beta$ insaturées et β hydroxylées	condensation importante: maximum à 240°C pour le hêtre, le pin et le peuplier pour unités syringyles, minimum pour unités guaiacyles du peuplier plus grande stabilité avec le traitement pour les résineux sont attaquées cependant dès 200°C ⇒ plus résistantes
*insolubles dans l'acide (lignines de Klason des bois naturels) *radicaux cinnamaldéhydes des lignines	augmentation de ceux-ci par condensation des lignines et recondensation de produits de dégradation des carbohydrates -insolubles dans l'acide augmente plus rapidement pour les feuillus que les résineux -part plus importante provenant des carbohydrates pour le pin que pour le hêtre chutent à partir de 240°C dans le cas du hêtre (c'est à cette température qu'un maximum de condensation et de produits de dégradation phénoliques sont observés)
CELLULOSE	cristallinité peu modifiée à 250°C-plans RT et LT affectés
COMPOSÉS EXTRACTIBLES	augmentent avec la réтификаtion: sont très important pour un bois traité à 220°C - présence de composés phénoliques

Tableau III.6.1.: Origines des principales modifications chimiques apparaissant au cours du traitement thermique

QUATRIEME PARTIE

**CONSEQUENCES DU
TRAITEMENT
THERMIQUE SUR
CERTAINES PROPRIETES
DU BOIS**

Le traitement thermique du bois a de nombreuses conséquences sur le matériau.

La première est la diminution de l'hygroscopie du bois, lui conférant une meilleure stabilité dimensionnelle. De plus, cela empêche les champignons et les bactéries de se développer puisque l'environnement ne leur est plus favorable. Le matériau devient alors beaucoup moins sensible à l'attaque des microorganismes et plus apte à être utilisé en environnement traditionnellement hostile au bois (forte humidité, extérieur...).

En effet, des essences, ayant une faible durabilité et difficiles à traiter par des méthodes classiques de préservation comme l'épicéa, le sapin et le peuplier, sont très résistantes aux attaques des champignons lorsqu'elles sont rétifées à 250 °C durant 10 ou 20 minutes, seules les termites affectent toujours le bois traité. Elles ne sont plus dégradées par les champignons suivants après six semaines d'exposition: *Coriolus versicolor*, *Gloeophyllum trabeum* pour les trois essences, *Coniophora puteana* pour les deux premières et *Chaetomium globosum* pour le peuplier [DIROL, GUYONNET 93]. Il faut noter qu'un traitement de 10 minutes est tout aussi efficace que celui à 20 minutes voire meilleur pour résister à certains types de champignons. Des premiers essais sur l'aubier de pin sylvestre donnent d'excellents résultats après seize semaines d'exposition aux champignons *Coniophora puteana*, *Gloeophyllum trabeum* et *Poria placenta* pour un traitement à 260°C 15 min et le hêtre traité à 250 et 260°C résiste même assez bien au champignon de pourriture cubique très agressif des zones tropicales: *Antrodia sp* [DEON 89]. Des essais sur du hêtre "torréfié" à 250°C pendant trois heures [BELI 93] montre que le matériau résiste alors parfaitement à *Antrodia sp*. mais la contrainte de rupture en flexion chute alors de 66%.

Dans la partie suivante, nous avons cherché à déterminer la température de traitement pour laquelle l'hygroscopie du bois "réifié" était moindre et pour laquelle la structure du matériau était préservée pour ne pas trop affaiblir les propriétés mécaniques. La destruction des hémicelluloses semble être la principale cause de cette baisse du caractère hydrophile.

D'autre part, une observation de la structure du matériau en microscopie électronique à balayage puis en transmission permet de voir si des modifications apparaissent avec le traitement notamment au niveau des membranes de ponctuation qui pourraient intervenir sur la diffusion de la vapeur d'eau et donc sur l'hygroscopie du bois.

Une autre conséquence du traitement thermique est la forte coloration du bois.

La détermination de la couleur qui est directement fonction de la température de traitement peut servir de contrôle du procédé au niveau industriel.

De plus, l'étape de mise en teinte du bois peut être évitée. Ceci peut être très intéressant d'un point de vue industriel.

IV.1. RÉDUCTION DU CARACTÈRE HYDROPHILE DU BOIS

Nous étudierons l'influence du traitement thermique sur les cinétiques de reprise d'humidité de différentes essences : hêtre, peuplier, pin, douglas, ainsi que sur les coefficients de diffusion moyens apparents de ces espèces.

IV.1.1. Rappels bibliographiques

IV.1.1.a. Rappels sur les phénomènes de diffusion de l'eau dans le domaine hygroscopique du bois.

Dans le domaine hygroscopique du bois, deux phénomènes sont à considérer pour étudier l'évolution de l'humidité [STAMM 64]:

- la diffusion de la vapeur d'eau dans les cavités cellulaires et les pores
- la diffusion de l'eau liée à travers la paroi cellulaire.

Le premier de ces deux phénomènes est régi par la diffusion fickienne F_v de la vapeur d'eau atmosphérique sous l'influence d'un gradient de pression partielle $\text{grad } P_v$.

$$F_v = - D_{\text{veff}} \text{ grad } P_v \quad (40)$$

où D_{veff} est le coefficient de diffusion effectif en phase vapeur. Il dépend de la porosité, de la tortuosité du bois, de l'humidité et de la température.

En ce qui concerne la diffusion de l'eau liée dans les parois cellulaires F_m , elle est habituellement traitée comme une diffusion fickienne sous l'influence d'un gradient d'humidité $\text{grad } H$.

$$F_m = - D_m \text{ grad } H \quad (41)$$

où D_m est le coefficient de diffusion.

En régime transitoire, la variation de l'humidité H en fonction du temps peut s'exprimer mathématiquement par la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\delta H}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x} \left(D \frac{\delta H}{\delta x} \right) \quad (42)$$

pour une diffusion unidimensionnelle x et un coefficient de diffusion D variant avec l'humidité.

La deuxième loi de Fick implique le mouvement aléatoire de toutes les molécules d'eau à tout instant. Or, seule une petite partie des molécules migre à un instant donné, et le nombre de celles-ci est proportionnel à la pression de vapeur de l'eau dans le bois.

Cependant, en pratique, le gradient d'humidité est considéré comme la force motrice de la diffusion facilitant la détermination des coefficients caractérisant les transferts d'humidité.

IV.1.1.b. Détermination des coefficients caractérisant les transferts

Le transfert global d'humidité est limité par deux types de résistance : interne liée à la porosité, à la tortuosité, à l'humidité du matériau et externe liée à l'humidité de l'air. Ainsi, deux coefficients sont définis :

- le coefficient de diffusion D qui caractérise la vitesse du transfert à l'intérieur du bois.
- le coefficient de transfert moyen K qui caractérise la vitesse du transfert au niveau de l'interface air-bois.

*** Coefficient de diffusion**

Le coefficient de diffusion est déterminé à partir de la solution analytique d'un modèle proposé par CRANK (75).

Ce modèle utilise la deuxième loi de Fick (équation 42) en considérant un coefficient de diffusion constant. Les conditions initiales et aux limites sont les suivantes :

- humidité initiale uniforme à l'intérieur de l'échantillon
- faces de l'échantillon atteignant immédiatement l'équilibre.

Pour des temps courts, DROIN-JOSSERAND (88) résume la solution analytique de l'équation de diffusion à :

$$\frac{W_t}{W_\alpha} = 4 \left(\frac{D t}{\pi e^2} \right)^{1/2} \quad (43)$$

où W_t : masse d'eau transférée au temps t
 W_α : masse d'eau transférée à l'équilibre
 e : épaisseur de l'échantillon
 D : coefficient de diffusion apparent

Le coefficient de diffusion est calculé pour des temps très courts, la quantité d'eau transférée est alors très faible. Ainsi, peu d'erreurs sont faites en considérant que la teneur en eau initiale reste constante.

Le coefficient de diffusion obtenu est un coefficient moyen apparent qui tient compte des différents mécanismes de diffusion de l'eau à l'intérieur du bois (eau vapeur et eau liée).

* Coefficient de transfert moyen

Si les faces de l'échantillon n'atteignent pas immédiatement l'équilibre mais seulement au bout d'une période d'induction, le transfert global est alors contrôlé pendant cette période par la traversée de l'interface.

Il est alors nécessaire de déterminer un coefficient de transfert moyen, caractérisant la vitesse de ce transfert au niveau de l'interface.

CHOONG et SKAAR (72) présentent une méthode basée sur l'équation de diffusion proposée par NEWMAN (31) pour calculer les coefficients caractérisant les résistances interne et externe à partir d'une solution de l'équation de diffusion :

$$\frac{t_{0,5}}{a^2} = \frac{0,2}{D} + \frac{0,7}{K a} \quad (44)$$

$t_{0,5}$: temps au bout duquel la moitié de la masse totale est transférée

a : demi-épaisseur de l'échantillon

D : coefficient de diffusion

K : coefficient de transfert moyen appelé aussi coefficient d'émission de surface.

Une expérience simple sur des échantillons de différentes épaisseurs permet de déterminer ces coefficients.

Le coefficient de diffusion "apparent" noté D' est égal au coefficient de diffusion "effectif" D lorsque K est infini (résistance externe négligeable). Ainsi, l'équation suivante est obtenue:

$$\frac{t_{0,5}}{a^2} = \frac{0,2}{D'} \quad (45)$$

En combinant (44) et (45) :

$$\frac{a}{D'} = \frac{a}{D} + \frac{3,5}{K} \quad (46)$$

En traçant $a/D' = f(a)$, D et K peuvent être déterminés.

IV.1.2. Matériel et méthode

IV.1.2.a. Echantillonnage

Les espèces étudiées sont le hêtre, le peuplier, le pin et le douglas dont les caractéristiques sont données en deuxième partie (cf. II.2).

Pour les cinétiques de reprise d'humidité, les échantillons sont cubiques d'arête 2 cm.

Afin d'étudier le transfert d'humidité dans une direction donnée, un ruban adhésif parfaitement étanche à l'eau est collé sur les faces par lesquelles le transfert d'humidité ne doit pas avoir lieu. Le transfert est donc bien unidirectionnel. Les échantillons ont plusieurs géométries : cubique (arête 2 cm), parallélépipédique dont la face d'échange est de 4 cm² et l'épaisseur de 1, 2 ou 3 cm.

La découpe des échantillons a été effectuée au moyen d'une fraise en les orientant selon deux directions pour étudier les diffusions longitudinale et transversale.

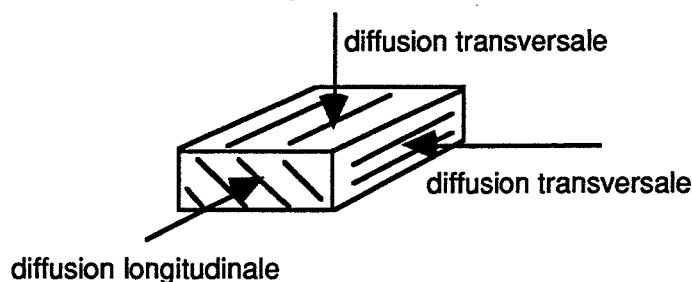


Fig.IV.1.1.: Orientation des échantillons

En effet, les études faites par DROIN-JOSSERAND (88) sur du pin sylvestre naturel montrent que les vitesses de transfert radial et tangentiel sont pratiquement les mêmes bien que le transfert radial soit légèrement plus important que le transfert tangentiel. Nous supposons pour la suite de l'étude qu'il en est de même pour les autres essences et pour le bois rétifé. Les transferts radial et tangentiel seront globalement étudiés par le transfert transversal.

C'est pourquoi nous n'étudierons que la direction transversale, en considérant que le coefficient de diffusion transversal est la moyenne des coefficients radial et tangentiel.

IV.1.2.b. Matériel

Les essais de reprise d'humidité sont effectués dans une enceinte climatique "MPC" d'une capacité de 250 litres. La plage de température peut être comprise entre - 80 et + 150°C avec une précision de 0,2°C. La vitesse de variation moyenne est de 2°C/minute.

La plage d'humidité varie avec la température de l'enceinte et la température de la sonde humide. A 20°C, l'humidité relative peut varier de 41 à 91 %. Une bonne homogénéité de l'air et un bon échange de température dans l'enceinte sont assurés par un ventilateur centrifuge. La vitesse moyenne de l'air à l'intérieur de l'enceinte est de l'ordre de 2m/s. Les pesées sont réalisées dans l'étuve à l'aide d'une balance "Mettler" PM 1200 (0,5 à 1200g), la précision étant de 10⁻³g. Elle possède un adaptateur de vibration.

Nous avons relié la balance et l'enceinte à un ordinateur pour piloter l'arrêt de l'agitateur d'air et les pesées.

Nous disposons jusqu'à 24 échantillons de bois sur un porte échantillon disposé à l'intérieur de l'enceinte. Par un système de rotation et de déplacement verticaux, un automate piloté aussi à partir de l'ordinateur permet de peser chaque échantillon après arrêt de l'enceinte, stabilisation de l'atmosphère et tarage.

IV.1.2.c. Méthode

Le déroulement d'une expérimentation est la suivante : les échantillons sont conditionnés à l'humidité relative de départ, pesés jusqu'à une masse constante et celle-ci correspond alors à la masse initiale M_i . Ensuite l'humidité relative de l'enceinte est augmentée et le temps zéro de la cinétique est pris lorsque l'atmosphère de l'enceinte a atteint cette humidité relative. Nous pouvons alors déterminer les masses M_t . Ce temps de mise en atmosphère est de quelques minutes et est supposé ne pas avoir d'influence.

Après acquisition des masses, un programme de traitement des données permet de calculer les pourcentages de reprise d'humidité W par rapport à la masse anhydre M_o .

$$W = \frac{M_i - M_t}{M_o} * 100 \quad (47)$$

M_i : masse initiale à une humidité relative donnée

M_t : masse au temps t .

Les pesées s'effectuent jusqu'à l'équilibre hygroscopique. Les reprises d'humidité seront étudiées à 20°C pour trois gammes d'humidité relative :

- 55 à 66 %
- 66 à 75 %
- 75 à 83 %.

IV.1.3. Influence de la réтификаction sur la reprise d'humidité des différentes essences

L'hygroscopie du bois est liée à sa composition chimique. Parmi les principaux constituants chimiques du bois, les hémicelluloses sont celles qui ont la plus grande capacité de reprise d'eau due à leurs groupements hydroxyles suivies de la cellulose puis des lignines.

Le hêtre naturel est des quatre essences étudiées, celui qui a le plus fort taux d'humidité à basse humidité relative (H.R.) et le plus faible à haute humidité relative. (Fig. IV.1.2.). C'est également le cas du hêtre traité thermiquement.

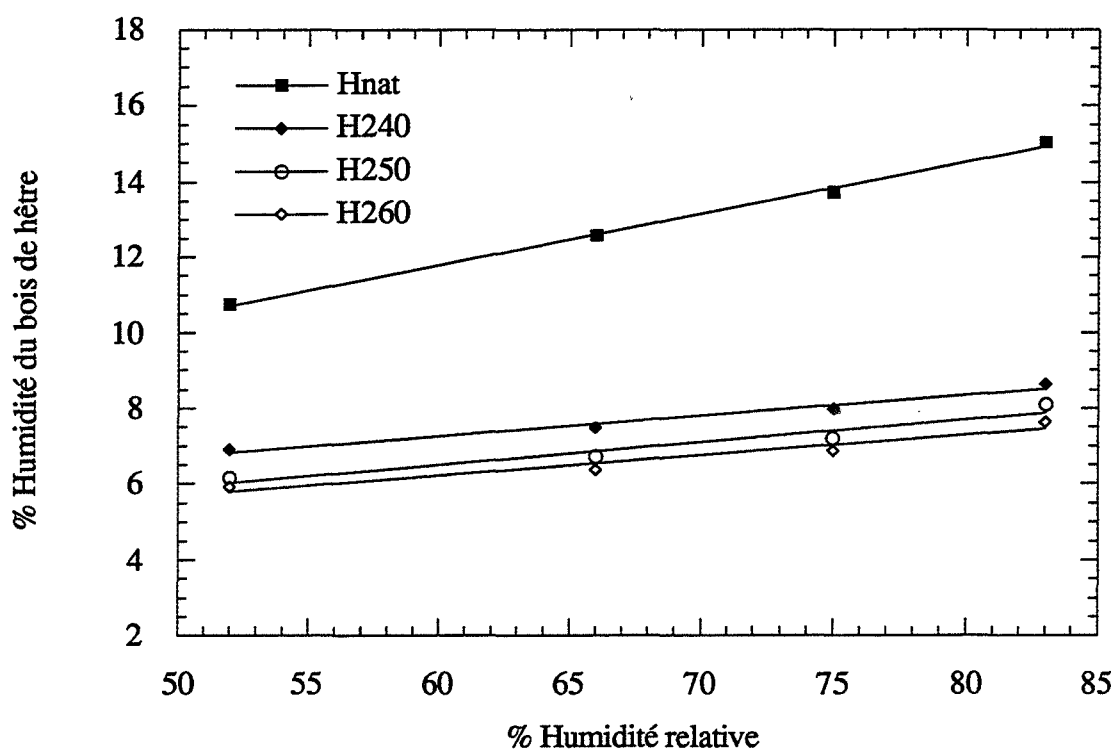


Fig. IV.1.2.: Humidité du hêtre naturel et réifié en fonction de l'humidité relative à 20°C

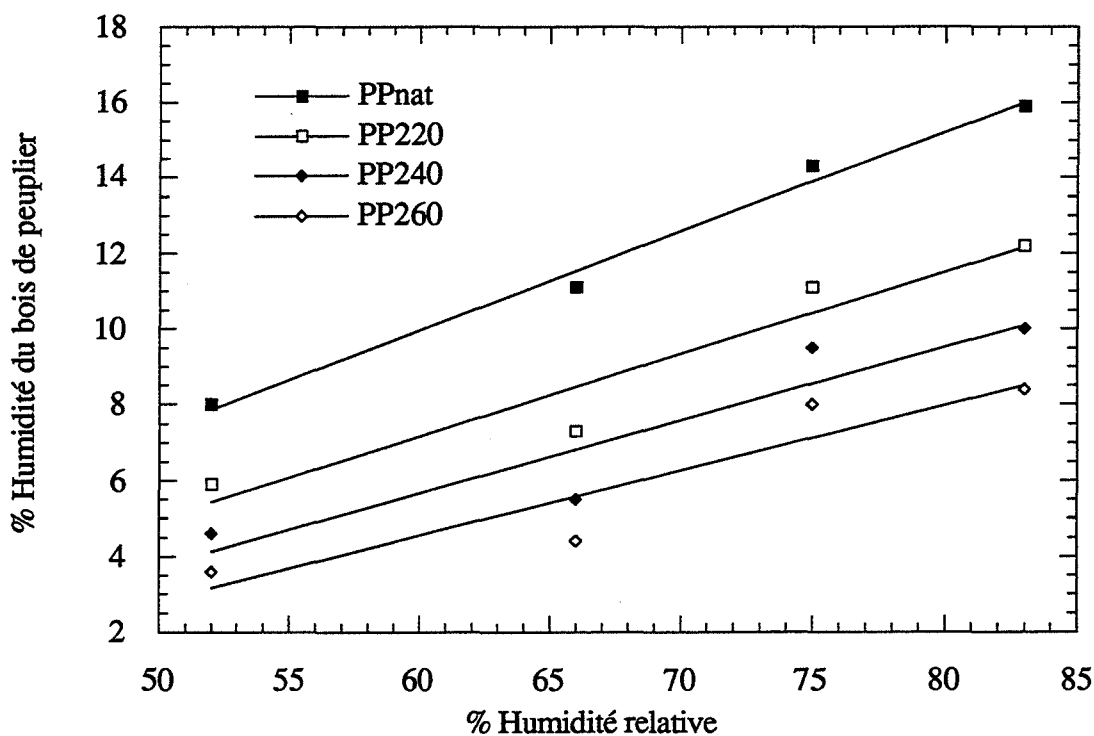


Fig. IV.1.3.: Humidité du peuplier naturel et réifié en fonction de l'humidité relative à 20°C

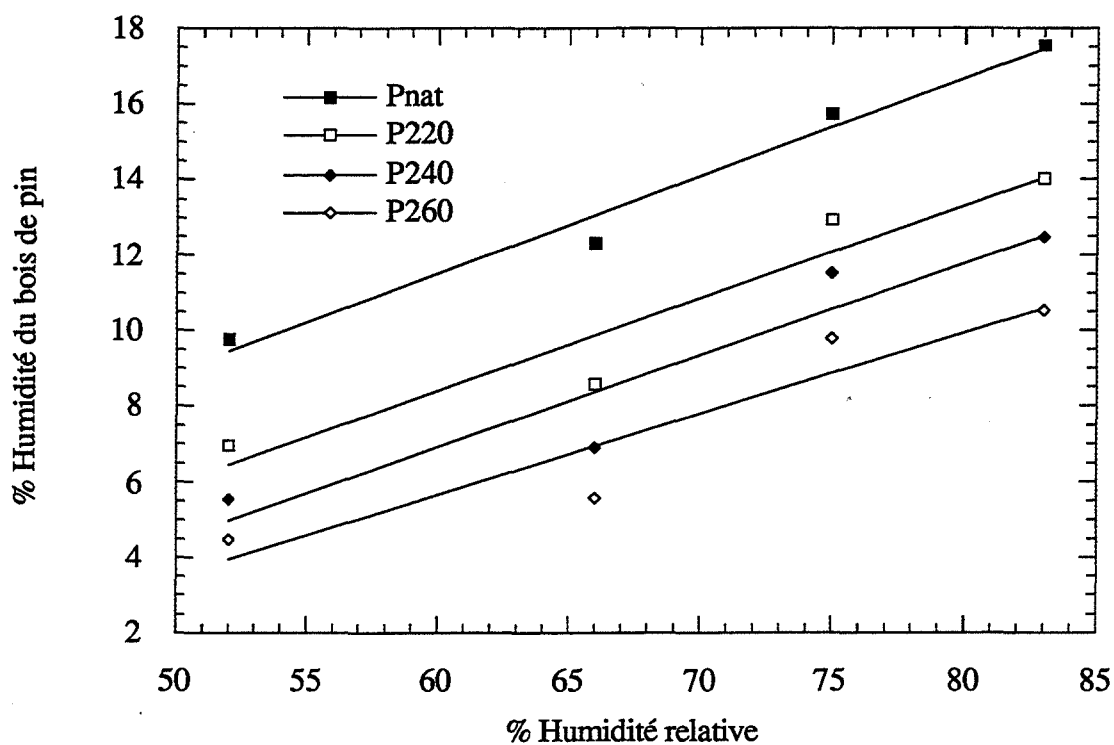


Fig. IV.1.4.: Humidité du pin naturel et réifié en fonction de l'humidité relative à 20°C

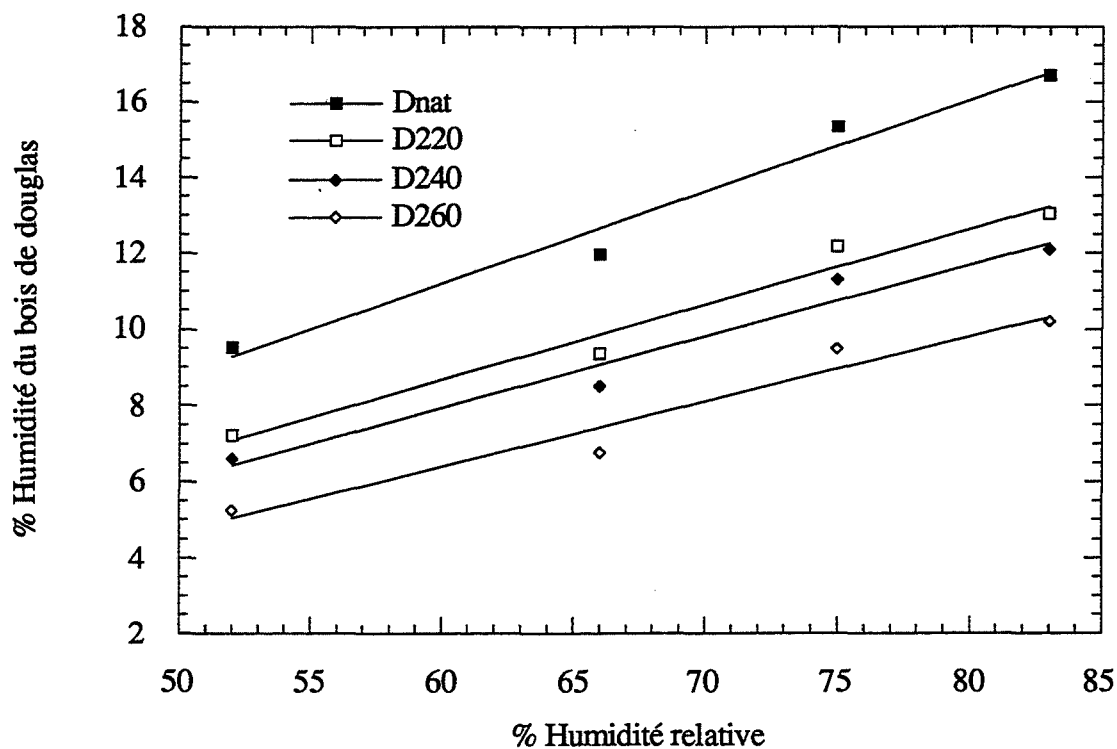


Fig. IV.1.5.: Humidité du douglas naturel et réifié en fonction de l'humidité relative à 20°C

Douglas et hêtre traités à différentes températures ont des taux d'humidité voisins à basse humidité relative. Peuplier et pin ont eux aussi des taux d'humidités voisins qui sont inférieurs à ceux du hêtre et du douglas.

A haute humidité relative (83%), les feuillus hêtre et peuplier ont des taux d'humidité voisins et sont les moins riches en eau lorsqu'ils sont rétifés (Fig. IV.1.2. et IV.1.3.). De la même façon, douglas et pin sont proches surtout pour les bois traités à plus haute température (240 et 260°C) (Fig. IV.1.4. et IV.1.5.).

Les valeurs des différents taux d'humidité sont données en annexe IV.A.1.

Lorsque nous traçons le pourcentage d'humidité des bois en fonction de l'humidité relative, la pente moyenne des droites obtenues correspond à une capacité de reprise d'eau du bois en fonction du domaine d'humidité relative (Tableau IV.1).

Essence	Température de traitement (°C)				
	naturel	220	240	250	260
Hêtre	0,136		0,054	0,0597	0,0534
Peuplier	0,264	0,218	0,199		0,173
Pin	0,258	0,245	0,243		0,214
Douglas	0,24	0,197	0,187		0,17

Tableau IV.1.: Pentes moyennes du pourcentage d'humidité des bois en fonction de l'humidité relative

Le hêtre est celui qui a la plus faible capacité globale de reprise d'eau, alors qu'il a la plus forte humidité de départ. La réтификаion semble beaucoup plus jouer pour le hêtre que pour les autres essences notamment le pin, qui ne semble pas très affecté par le traitement thermique pour la reprise d'eau.

Les résultats du tableau IV.1. montrent que la réтификаion semble affecter beaucoup plus les deux feuillus que les deux résineux, en ce qui concerne leur capacité de reprise d'eau.

La cinétique de reprise d'eau en fonction du temps a été traitée pour les différents domaines d'humidité relative (52-66 %, 66-75 %, et 75-83 %). Les courbes représentent la quantité d'eau adsorbée par rapport à la masse sèche afin de mieux suivre la cinétique de reprise d'un palier à l'autre. Nous nous affranchissons de l'humidité initiale variable d'un échantillon à l'autre qui joue cependant un grand rôle. Celle-ci sera représentée par H_i .

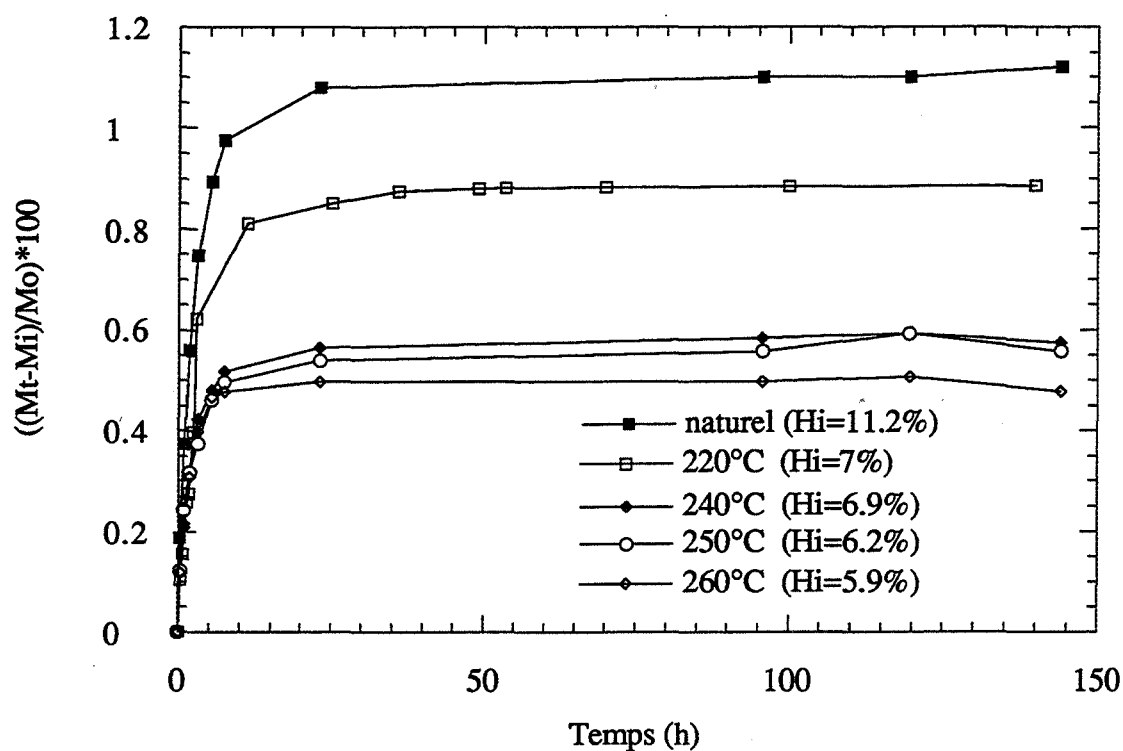


Fig. IV.1.6.: Cinétique de reprise d'humidité du hêtre naturel et traité 15 min à différentes températures (H.R. 52-66% à 20°C)

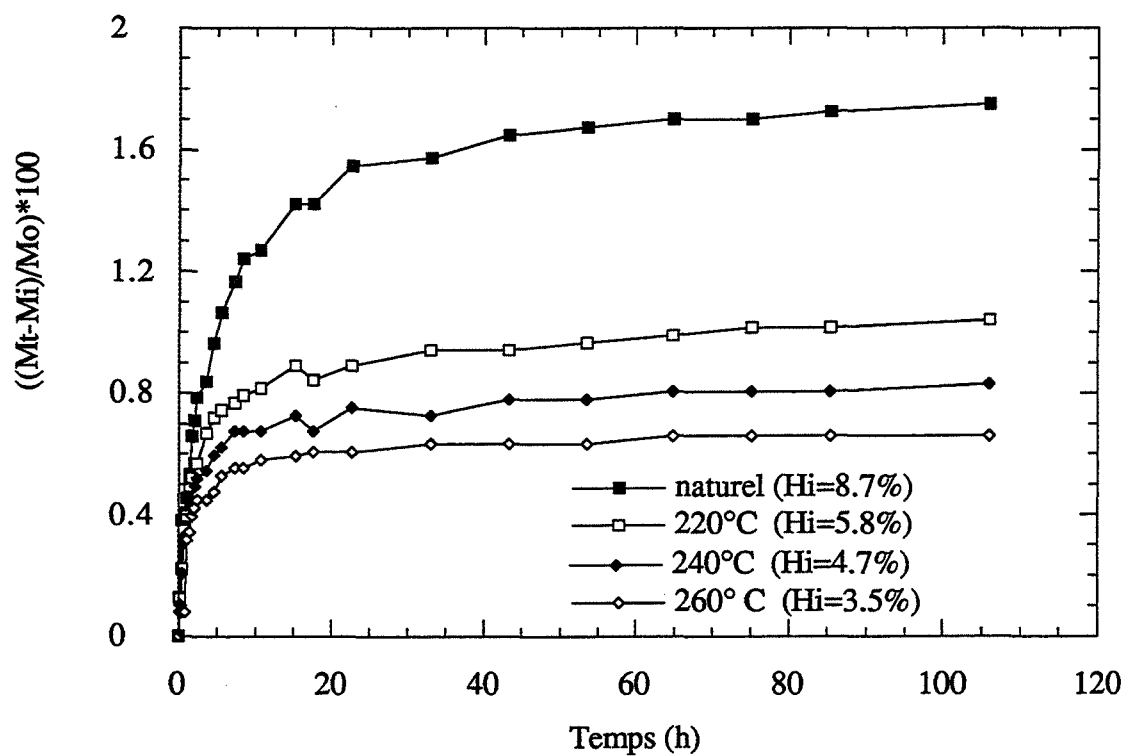


Fig. IV.1.7.: Cinétique de reprise d'humidité du peuplier naturel et traité 15 min à différentes températures (H.R. 52-66% à 20°C)

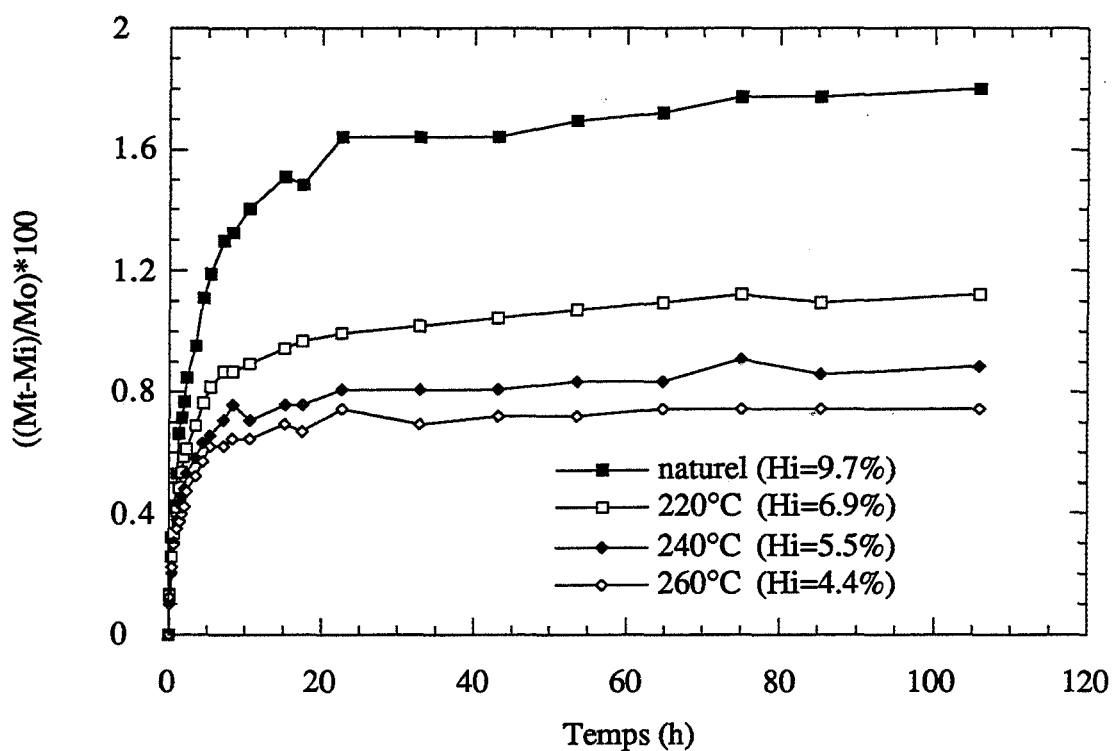


Fig. IV.1.8.: Cinétique de reprise d'humidité du pin naturel et traité 15 min à différentes températures (H.R. 52-66% à 20°C)

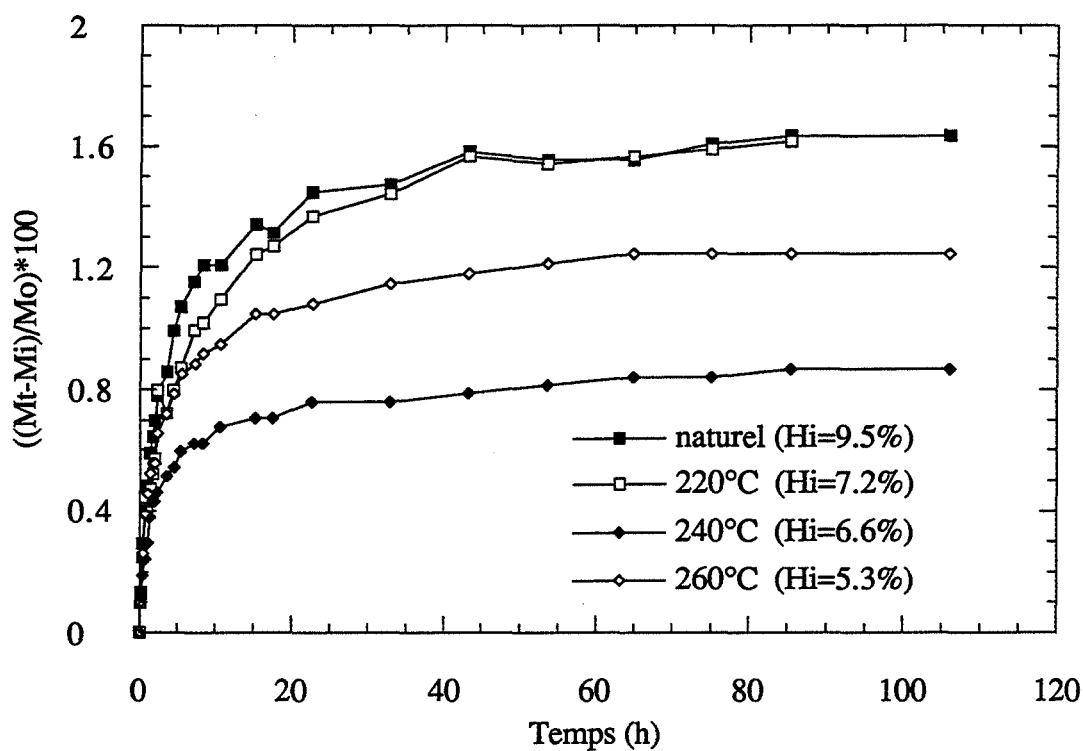


Fig. IV.1.9.: Cinétique de reprise d'humidité du douglas naturel et traité 15 min à différentes températures (H.R. 52-66% à 20°C)

IV.1.3.a. Domaine d'humidité relative de 52 à 66 %

Peuplier, pin et douglas reprennent beaucoup plus d'eau que le hêtre qui a une forte humidité initiale (Fig. IV.1.6., IV.1.7., IV.1.8., IV.1.9.).

Le traitement à 220°C semble inactif pour le douglas (Fig. IV.1.9.) mais déjà très efficace pour le peuplier (Fig. IV.1.7.) et le pin (Fig. IV.1.8.). Lorsque la température de traitement augmente, les reprises d'humidité diminuent. Le traitement est plus efficace dans le cas des feuillus que celui des résineux à haute température, en particulier pour le hêtre. Cela peut provenir du fait que les hémicelluloses des feuillus sont plus dégradées que celles des résineux à 260°C comme nous l'avons vu dans le paragraphe III.2..

IV.1.3.b. Domaine d'humidité relative de 66 à 75 %

Dans cette gamme d'humidité relative, les températures de traitement 240°C, 250°C ou 260°C réduisent la reprise d'eau pratiquement dans les mêmes proportions pour le hêtre (Fig. IV.1.10.). Pour le douglas, les rétifcations ont des effets voisins quelle que soit la température (Fig. IV.1.13.).

Pour les autres essences, peuplier (Fig. IV.1.11.) et pin (Fig. IV.1.12.), la reprise d'humidité diminue lorsque la température de traitement augmente.

Dans le cas des bois naturels, douglas et hêtre en particulier, reprennent moins d'eau que peuplier et pin qui possèdent tous les deux une plus forte proportion de groupements hydroxyles extérieurs au plan de la cellulose.

Par contre, pour les bois rétifés, les deux feuillus ont une capacité de reprise d'eau plus faible que les deux résineux. Il semble que le peuplier traité à 220°C soit moins hydrophile que celui traité à 240°C alors que le hêtre traité à 240°C semble reprendre moins d'eau que celui traité à 250°C. A 240°C, nous observons un minimum de carboxydation pour le peuplier et un maximum pour le hêtre qui pourraient expliquer les résultats précédents. Cependant, il faut être prudent dans le cas du peuplier, car nous ne retrouvons pas ce phénomène dans le cas des autres humidités relatives.

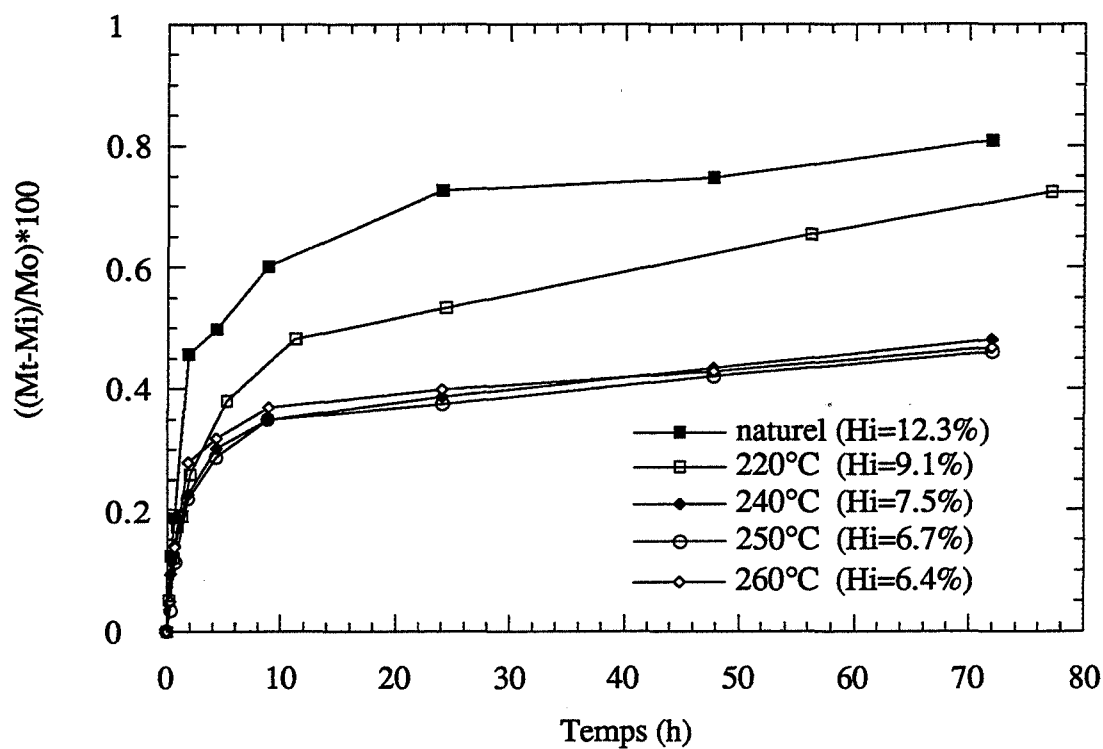


Fig. IV.1.10.: Cinétique de reprise d'humidité du hêtre naturel et traité 15 min à différentes températures (H.R. 66-75% à 20°C)

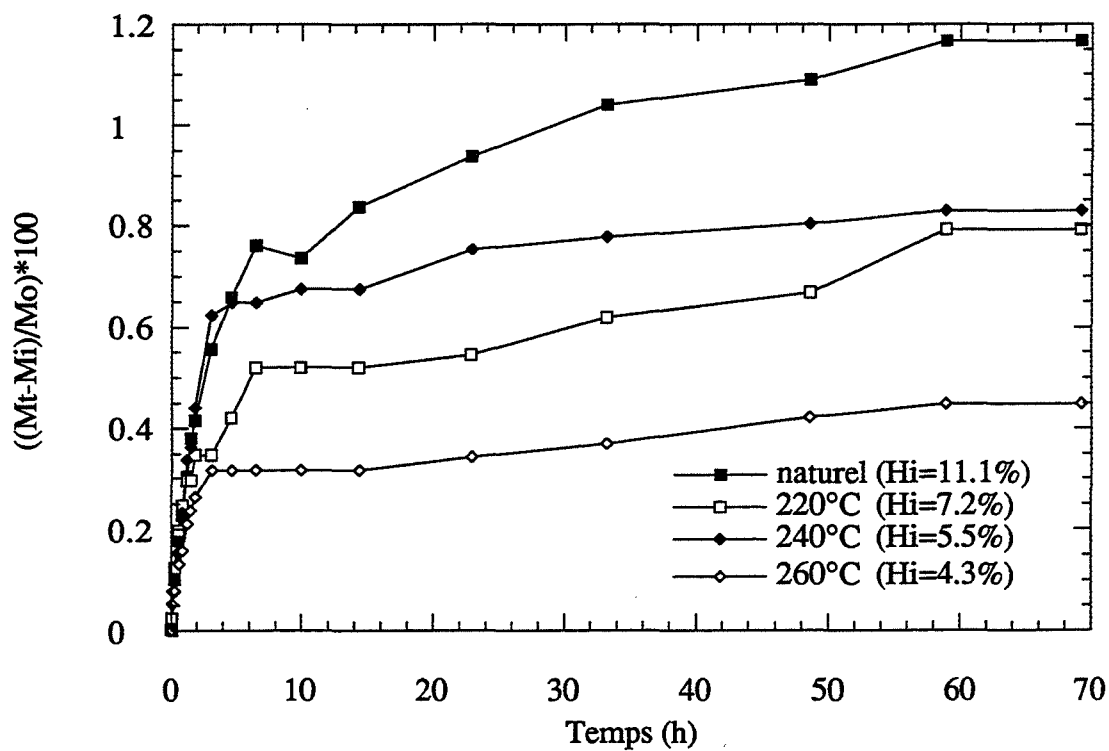


Fig. IV.1.11.: Cinétique de reprise d'humidité du peuplier naturel et traité 15 min à différentes températures (H.R. 66-75% à 20°C)

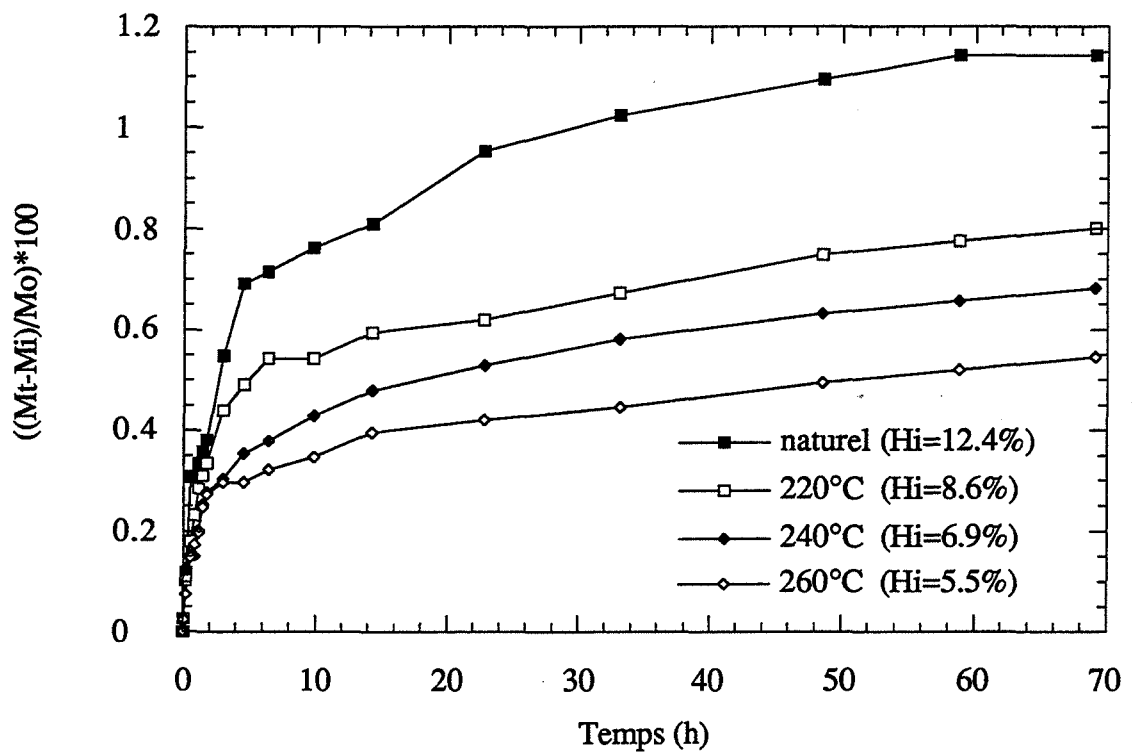


Fig. IV.1.12.: Cinétique de reprise d'humidité du pin naturel et traité 15 min à différentes températures (H.R. 66-75% à 20°C)

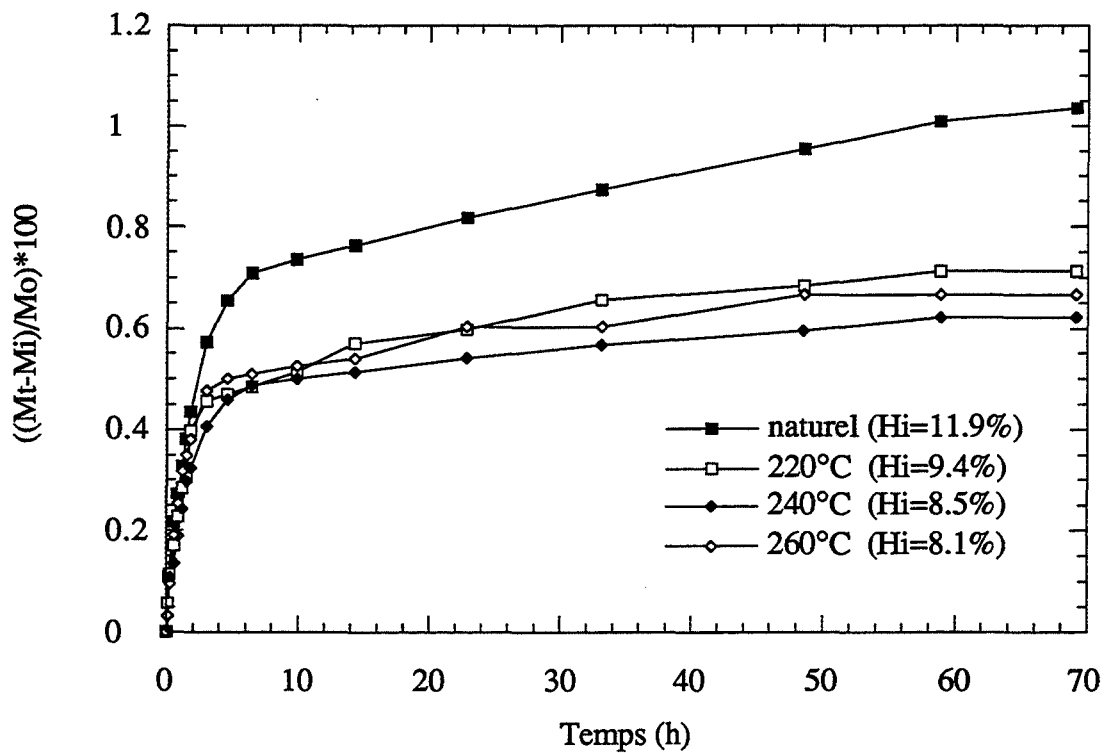


Fig. IV.1.13.: Cinétique de reprise d'humidité du douglas naturel et traité 15 min à différentes températures (H.R. 66-75% à 20°C)

IV.1.3.c. Domaine d'humidité relative de 75 à 83 %

Peuplier (Fig. IV.1.15.) et pin (Fig. IV.1.16.) ont des comportements voisins. Lorsque la température de traitement augmente, la reprise d'eau diminue.

Pour le douglas (Fig. IV.1.17.), les traitements à 240 et 260°C donnent des résultats très proches.

Quant au hêtre (Fig. IV.1.14.), un traitement à 240°C rend le matériau moins hydrophile qu'un traitement à 250 ou 260°C. Ceci est très intéressant car c'est pour cette température que se produit un maximum de condensation et de carboxylation oxydative (cf. III.3).

Pour les résineux, le traitement à 220°C est plus efficace que pour les feuillus. En effet, à basse température de traitement, nous avons vu que les hémicelluloses des résineux sont dégradées dès 190°C et plus rapidement que celles des feuillus (cf. III.2.) alors qu'à plus haute température, l'inverse est observé. Ceci confirme que les hémicelluloses sont en grande partie responsable du caractère hydrophile du bois.

Plus le domaine d'humidité relative est élevé et plus le traitement thermique semble jouer un grand rôle. En effet, lorsque l'humidité relative augmente, le nombre de sites hydroxyles libres diminue et son importance croît. Ainsi, le traitement thermique abaissant le nombre de sites hydroxyles aura une fonction plus importante pour un domaine d'humidité relative de 75 à 83% à condition que les sites hydroxyles jouent le même rôle.

IV.1.4. Influence de la réтификаction sur les coefficients de diffusion moyens apparents

Des premiers essais réalisés pour les quatre essences traitées à 220°C: hêtre, peuplier, pin et douglas nous permettent de constater que la diffusion longitudinale est prépondérante sur la diffusion transversale. Pour les quatre essences, les diffusions longitudinales sont voisines, bien que celle du pin soit plus forte et celle du hêtre plus faible.

Les diffusions transversales du hêtre et du douglas très proches sont très inférieures à celles du peuplier et du pin, celle du pin étant la plus forte. Pin et peuplier ont une forte capacité de reprise d'eau dans le cas d'un transfert d'humidité longitudinal (Annexe IV.A.2).

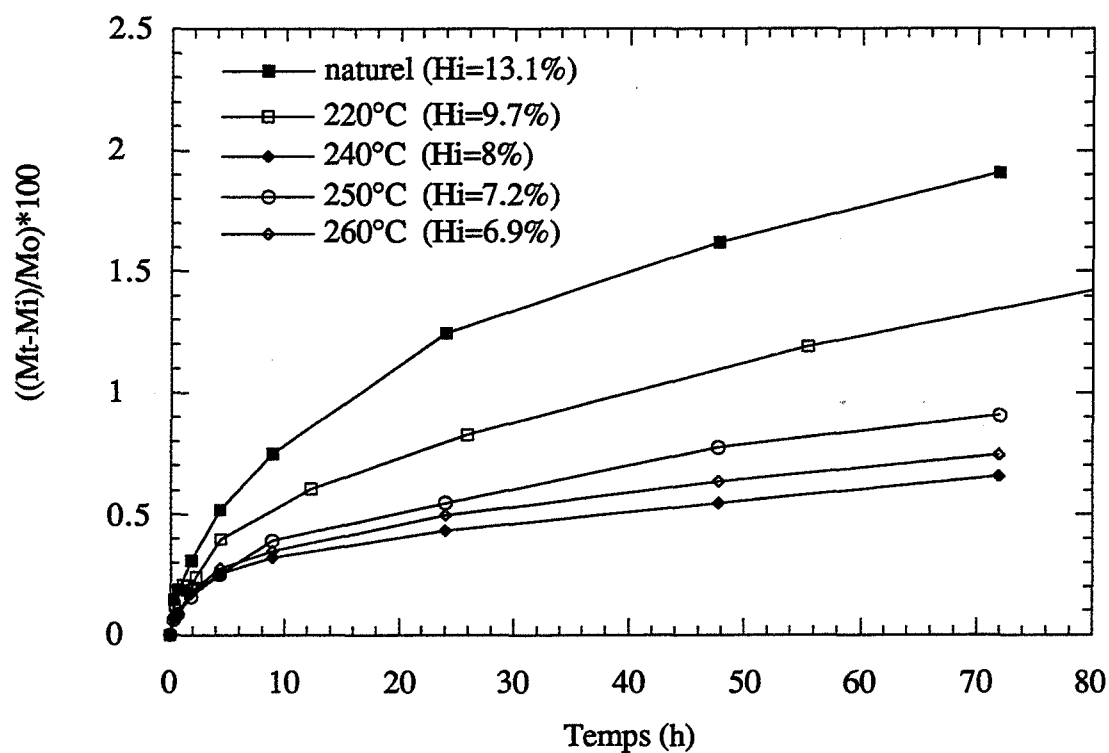


Fig. IV.1.14.: Cinétique de reprise d'humidité du hêtre naturel et traité 15 min à différentes températures (H.R. 75-83% à 20°C)

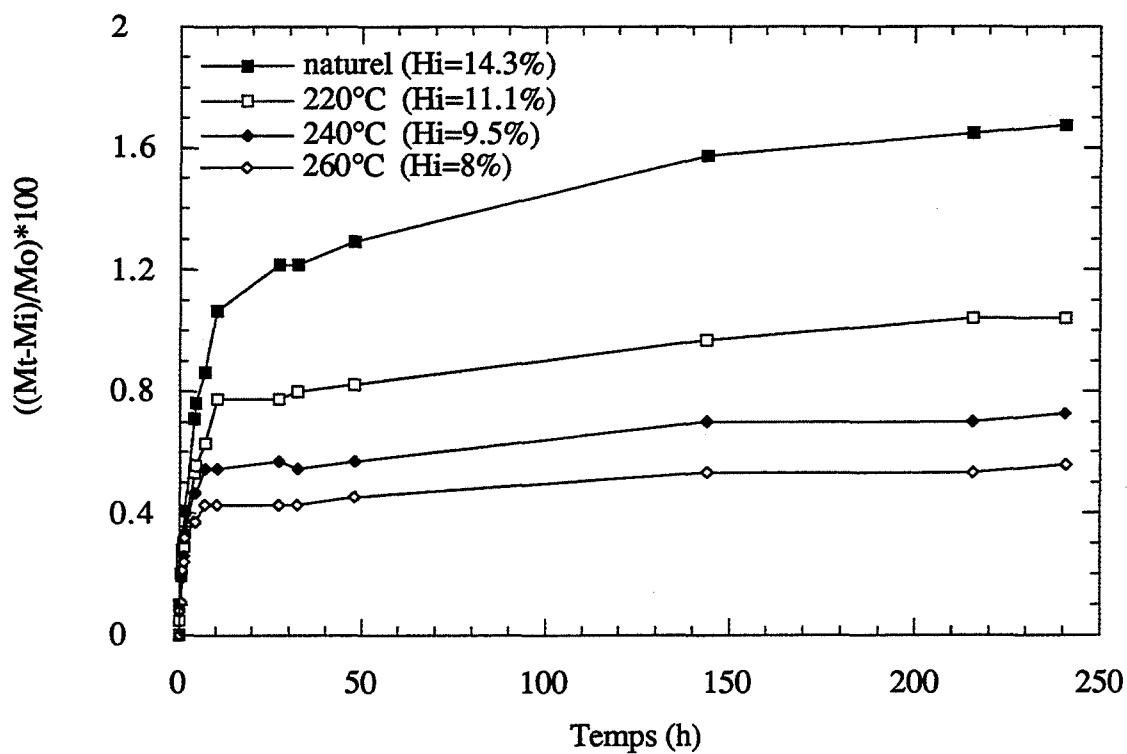


Fig. IV.1.15.: Cinétique de reprise d'humidité du peuplier naturel et traité 15 min à différentes températures (H.R. 75-83% à 20°C)

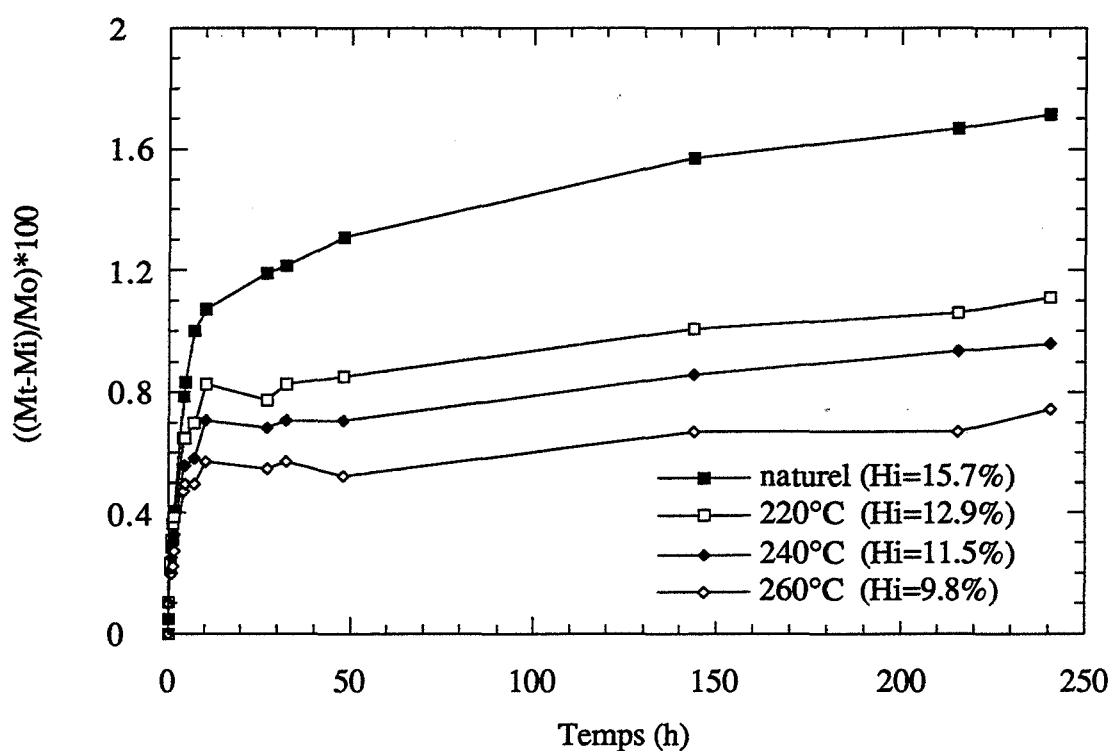


Fig. IV.1.16.: Cinétique de reprise d'humidité du pin naturel et traité 15 min à différentes températures (H.R. 75-83% à 20°C)

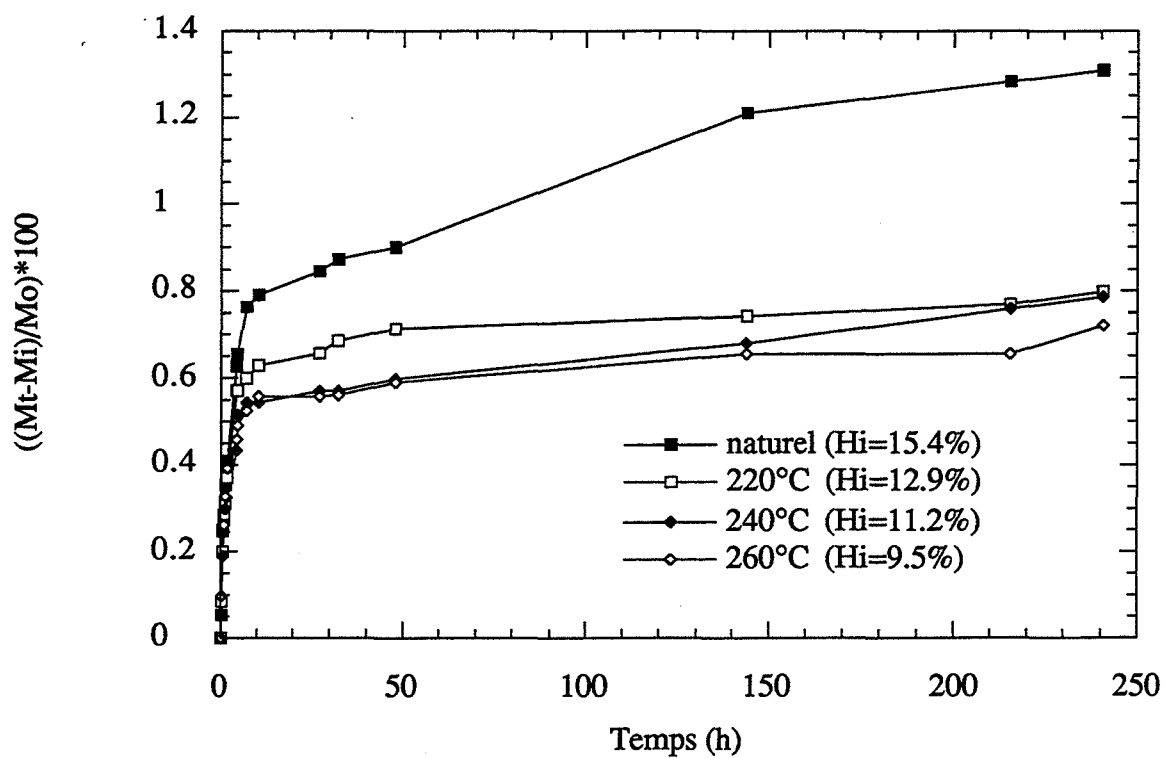


Fig. IV.1.17.: Cinétique de reprise d'humidité du douglas naturel et traité 15 min à différentes températures (H.R. 75-83% à 20°C)

Dans le cas du pin, la capacité de reprise d'eau du bois est moins affectée par la réification que pour les autres essences.

Le hêtre pour lequel la température de traitement est très importante a été étudié en détail. Nous analysons l'évolution des coefficients de diffusion longitudinaux et transversaux avec la température de réification.

IV.1.4.a. Coefficient de diffusion longitudinal

Lorsque les reprises d'humidité sont tracées en fonction du temps dans les trois domaines d'humidité relative 52-66 %, 66-75 % et 75-83 %, nous observons qu'à haute humidité relative, le traitement à 240°C rend le matériau moins hydrophile qu'une pyrolyse à 250°C ou 260°C (Annexe IV.A.3). Ainsi les résultats obtenus dans le cas de diffusion multiaxiale (cf. IV.1.3.) sont confirmés.

Dans la gamme d'humidité relative 75-83 %, les diffusions longitudinales du hêtre naturel et du hêtre traité à 220°C ont les mêmes valeurs. Or en diffusion multiaxiale, la reprise d'eau du hêtre naturel est supérieure, donc la différence est due aux diffusions radiale et tangentielle.

Dans les domaines d'humidité relative 62-66 % et 66-75 %, nous obtenons les mêmes cinétiques de reprise d'humidité du hêtre qu'en diffusion multiaxiale .

Les coefficients de diffusion longitudinaux (Tableau IV.1.2) ont été calculés pour la première heure de la cinétique. En effet, sur un petit intervalle d'humidité relative (10 % environ dans notre cas) et pour des temps courts, nous pouvons considérer que le coefficient de diffusion longitudinal reste constant (Annexe IV.A.4.).

Température de traitement (°C)	Coefficients de diffusion longitudinal (*10 ¹⁰ m ² /s)		
	H.R. 52-66%	H.R. 66-75%	H.R. 75-83%
naturel	19,9	5,4	0,42
220	27,1	4,9	0,11
240	41,8	13,1	0,49
250	49,7	11,4	0,23
260	51	15,3	2,26
280	54,3	19,8	5,93

Tableau IV.1.2.: Influence de la réification sur les coefficients de diffusion longitudinaux du hêtre

Nous constatons en examinant les résultats du tableau IV.1.2. que lorsque l'humidité initiale du bois est plus forte, la diffusion longitudinale diminue. En effet, quand l'humidité du matériau augmente, le bois gonfle et l'eau liée migre plus facilement surtout dans la direction transversale. Par contre, le gradient de pression de vapeur diminue et la diffusion longitudinale provenant essentiellement de la diffusion de vapeur d'eau diminue [DROIN-JOSSERAND 88].

Le traitement qui fait décroître le nombre de sites hydroxyles dans le bois, a pour effet d'abaisser l'humidité initiale du matériau et ainsi d'augmenter le coefficient de diffusion longitudinal..

A haute humidité relative, le matériau rétifé à 240°C a un coefficient de diffusion supérieur à celui obtenu pour une température de 250°C. En IR (cf. III.3), pour un traitement à 240°C, un maximum de condensation et de carboxylation oxydative est observé, ainsi la diffusion de l'eau liée migrant principalement dans la direction transversale est plus faible et la diffusion longitudinale accélérée.

IV.1.4.b. Coefficient de diffusion transversal

Le coefficient de diffusion transversal calculé pour des temps inférieurs à 6 heures et pour une humidité relative de 52 à 66 % semble diminuer avec la température de réification. Cependant, les résultats sont très dispersés; ils sont de l'ordre de 10^{-11} m²/s.

IV.1.5. Influence de la réification sur la densité et sur les variations dimensionnelles du bois

IV.1.5.a. Influence du traitement sur la densité

La densité apparente est obtenue en divisant la masse du bois par son volume ou du matériau obtenu après traitement thermique. Elle est calculée sur 10 échantillons environ pour le hêtre et cinq pour les autres essences: Peuplier, pin et douglas.

La densité semble diminuer lorsque la température de traitement augmente excepté pour le hêtre (Tableau IV.1.3). En effet, malgré un retrait essentiellement tangentiel et radial, une partie de la matière étant détruite au cours du traitement thermique, la masse du matériau diminue.

A 220 et 250°C, la densité apparente du hêtre est plus forte que pour le bois naturel et pourrait être expliquée par un retrait plus important que la perte de masse. Si nous considérons que la variation dimensionnelle d'une pièce de bois soumise au séchage est équivalente à l'espace occupé par l'eau liée avant que celle-ci en soit chassée [VENTILA 39 cité par MAZET 91], nous pouvons considérer que le hêtre naturel qui a le taux d'humidité le plus élevé à 52% d'humidité relative est celui qui pourrait avoir le maximum de retrait et donc des densités élevées après réification. Une étude sur le lien qui existe entre retrait et densité pourrait être intéressante. Il a été en effet démontré que les retraits au cours du séchage, en particulier dans la direction radiale, pouvaient être directement expliqués par l'infradensité [MAZET 91]. Il serait intéressant de déterminer les retraits volumétrique, radial et tangentiel après traitement et de les relier à des profils microdensitométriques pour les trois directions (longitudinale, radiale et tangentielle) réalisés avant et après traitement.

A 220°C, un taux important de composés extractibles au mélange alcool-benzène (cf. III.5.) peut aussi expliquer cette forte densité.

Les densités apparentes du hêtre traité à 220 et 250°C, plus fortes que celle du bois naturel, pourraient expliquer le fait que les coefficients de diffusion longitudinaux soient plus faibles à ces deux températures. En effet, la densité étant plus élevée, la porosité peut diminuer et la perméabilité du matériau être plus faible. Cependant, nous n'observerons pas de modification de structure en microscopie électronique.

Température de traitement (°C)	Essence			
	Hêtre	Peuplier	Pin	Douglas
naturel	0,63 (0,03)	0,52 (0,01)	0,51 (0,04)	0,48 (0,01)
220	0,75 (0,01)	0,51 (0,01)	0,50 (0,01)	0,48 (0,04)
240	0,67 (0,01)	0,50 (0,02)	0,50 (0,01)	0,47 (0,01)
250	0,71 (0,02)			
260	0,63 (0,01)	0,47 (0,01)	0,51 (0,01)	0,39 (0,01)
280	0,62 (0,02)			

Tableau IV.1.3.: Densités apparentes de plusieurs essences pour différentes températures de traitement (temps de séjour de 15 min).

IV.1.5.b. Influence du traitement sur la stabilité dimensionnelle du bois

Lorsque le bois est humide, un certain nombre de molécule d'eau se fixe sur les sites hydroxyles libres du bois et ce dernier gonfle.

Lorsque la température de traitement augmente, les hémicelluloses sont dégradées et le nombre de sites hydroxyles diminue d'où une stabilité dimensionnelle du bois accrue (Tableau IV.1.4). En effet, le gonflement pour une certaine humidité relative diminue lorsque la température de traitement croît. Le gonflement G est calculé par :

$$G = \frac{V_H - V_0}{V_0} \quad (48)$$

V_H : volume de l'échantillon à une humidité donnée H

V_0 : volume de l'échantillon anhydre

Le gonflement des bois est directement lié à leur capacité de reprise en eau aux différentes humidités relatives.

A basse humidité relative, peuplier et pin ont des comportements voisins. Pour une température de traitement à 260°C (15 min), les feuillus et en particulier le hêtre gonflent moins que les résineux.

A haute humidité relative (75 ou 83%), les bois naturels des feuillus gonflent davantage que ceux des résineux étant donné que leur capacité de reprise en eau est plus élevée que celle des résineux. Il est à noter, pourtant, que leurs pourcentages d'humidité à ces humidités relatives sont plus faibles que ceux des résineux. Lorsque les bois sont traités à des températures voisines de 240 voire 260°C, les feuillus reprennent moins d'eau et gonflent moins que les résineux confirmant le rôle important de cette température de traitement pour l'hygroscopie du matériau.

	H.R. 52%				H.R. 66%				H.R. 75%				H.R. 83%			
	H	PP	P	D	H	PP	P	D	H	PP	P	D	H	PP	P	D
naturel	5,9 (0,6)	4,5 (0,2)	3,3 (0,1)	3,5 (0,1)	6,9 (0,7)	5,5 (0,3)	4,2 (0,8)	4,1 (0,04)	7,8 (0,9)	7,9 (1,7)	5,2 (0,005)	5,2 (0,05)	9,8 (1,4)	9,5 (0,2)	8,1 (0,04)	7,4 (0,05)
220	6,3 (0,2)	2,9 (0,1)	2,7 (0,02)	3 (0,2)	6,4 (0,2)	3,5 (0,04)	3,1 (0,04)	3,7 (0,2)	7,3 (2)	4 (0,2)	3,9 (0,04)	5,7 (2)	8,2 (0,4)	7 (0,3)	8,1 (1,7)	7,3 (2)
240	3,7 (0,6)	2,2 (0,2)	2,2 (0,05)	3,1 (0,4)	4,2 (0,7)	2,6 (0,2)	2,6 (0,3)	3,6 (0,02)	4,5 (0,6)	3 (0,2)	3,2 (0,05)	5,6 (2)	5,1 (0,7)	5,7 (0,3)	6,3 (0,1)	7,6 (1,3)
260	1 (0,1)	1,3 (0,04)	1,4 (0,1)	2,2 (0,4)	1,3 (0,04)	1,6 (0,05)	1,7 (0,2)	2,8 (0,5)	—	2 (0,03)	2 (0,3)	3,2 (0,5)	—	4,2 (0,1)	4 (0,3)	5,7 (1,7)

Tableau IV.1.4.: Influence de la réтификаction sur le gonflement en pourcentage du bois de hêtre (H), peuplier (PP), pin (P) et douglas (D) à différentes humidités relatives (HR) à 20°C. Les pourcentages d'humidité des bois sont donnés en Annexe IV.A..

IV.2. EVOLUTION DE LA STRUCTURE DU MATÉRIAU AVEC LA TEMPÉRATURE DE TRAITEMENT EN MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE

Au cours du traitement thermique, le bois subit des dégradations chimiques, des réarrangements moléculaires. Sa structure est-elle modifiée ? Les membranes des ponctuations et perforations qui jouent un très grand rôle dans les phénomènes de diffusion de la vapeur d'eau sont-elles endommagées par le traitement ? Pour répondre à ces questions, nous avons étudié la structure globale du matériau en microscopie électronique à balayage et les membranes des perforations et ponctuations en microscopie électronique par transmission.

IV.2.1. Matériel et méthode

IV.2.1.a. Microscopie électronique à balayage

Les échantillons se présentent sous forme de petits cubes de 5 mm d'arête. La face observée est découpée avec une lame de rasoir après y avoir déposé une goutte d'eau pour faciliter la coupe. Pour enlever les débris cytoplasmiques des cellules exposées, les échantillons sont trempés dans une solution d'hypochlorite de sodium 48° (152 g/l) pendant 30 minutes et ensuite lavés sous eau courante puis rincés à l'eau distillée. Un traitement plus long dans l'hypochlorite de sodium n'améliore pas l'état des surfaces des échantillons. Il a été montré que ce traitement n'affecte pas la structure [EXLEY 77]. Les échantillons sont ensuite séchés à l'air puis recouverts sous vide d'une fine pellicule d'or par évaporation pendant 1 min 20 avec un voltage de 70 V. Les échantillons peuvent être analysés au microscope à balayage "JEOL JSM/840" sous une tension de 15 kV.

IV.2.1.b. Microscopie électronique à transmission

Les échantillons ont 1 mm de long et 0,6 mm² de section carrée. Ils sont laissés 48 heures dans du cacodylate de sodium pour les nettoyer puis postfixés dans un mélange acide osmique/cacodylate de sodium. Ils sont ensuite imprégnés par une résine époxy [SPURR 69] pendant une semaine au moins. En effet, un temps plus court d'imprégnation ne permet pas des coupes correctes. Les échantillons sont alors inclus dans une résine époxy 24 heures à 70°C (Annexe IV.B).

Les coupes sont réalisées au microtome muni d'un couteau de diamant pour obtenir des échantillons d'une épaisseur de 90 nm. Elles sont ensuite déposées sur une grille de cuivre. Les

coupes sont contrastées à l'acétate d'uranyle et au citrate de plomb (Annexe IV.B). Elles sont observées sur un microscope "Hitachi H800" sous une tension de 100 kV.

IV.2.2. Etude de la structure en microscopie à balayage

Lors de la réification, un retrait tangentiel peut-être mesuré sur des échantillons massifs par rapport au bois naturel. Celui-ci apparaît sensiblement sur les coupes transversales des échantillons de hêtre traités à 250°C (Fig. IV.2.4.) et 260°C (Annexe IV.B.-Fig. IV.B.2.) par rapport au hêtre naturel (Fig. IV.2.1.) confirmant les résultats obtenus lors du traitement de cylindres pour l'analyse de la couleur qui va suivre. En effet, ceux traités à 260°C ont un retrait de 12,5% aux température et humidité ambiantes, alors qu'à 240°C, celui-ci n'est que de 5,44%. Le retrait radial, environ 2,7 fois plus faible que le retrait tangentiel, n'est pas observable sur ces coupes. Ce retrait mesuré correspond en fait à un retrait dû au traitement et à un retrait dû au fait que le matériau traité a une humidité plus faible.

Le volume poreux augmente avec la température de traitement d'après WOZNIAK (82). Cependant, l'examen des coupes transversales ne nous permet pas de voir une augmentation des lumens avec un amincissement des parois.

Par contre, dès 220°C (Fig. IV.2.2.) mais surtout à partir de 240°C (Fig. IV.2.3.), nous ne distinguons plus nettement les lamelles moyennes des parois. La qualité des coupes moins bonne pour le bois traité en raison d'une dureté accrue, n'explique pas ce phénomène. Certains auteurs [HILLIS 78, SHAKHZADYAN 92] annoncent que la lignine se ramollit avec la température; ce phénomène peut alors expliquer cet aspect.

Nous observons le même phénomène pour le pin avec l'existence de quelques fissures entre la lamelle moyenne et la paroi primaire (Annexe IV.B.-Fig. IV.B.3. et IV.B.4.).

En coupe longitudinale, tangentielle ou radiale, les ponctuations et perforations du hêtre ne semblent pas trop altérées par le traitement bien que quelques fissures apparaissent (Fig. IV.2.5. et IV.2.6.). SACHS (67) observe en microscopie à balayage des déformations de surface au niveau des perforations des vaisseaux du hêtre traité à 240°C pendant 24 heures pouvant provenir du départ des composés volatils. Par contre, il ne remarque aucun changement au niveau des ponctuations des fibres du hêtre. Les observations de SACHS (67) n'étant pas très nettes en microscopie à balayage, nous aurons recours à la microscopie en transmission.

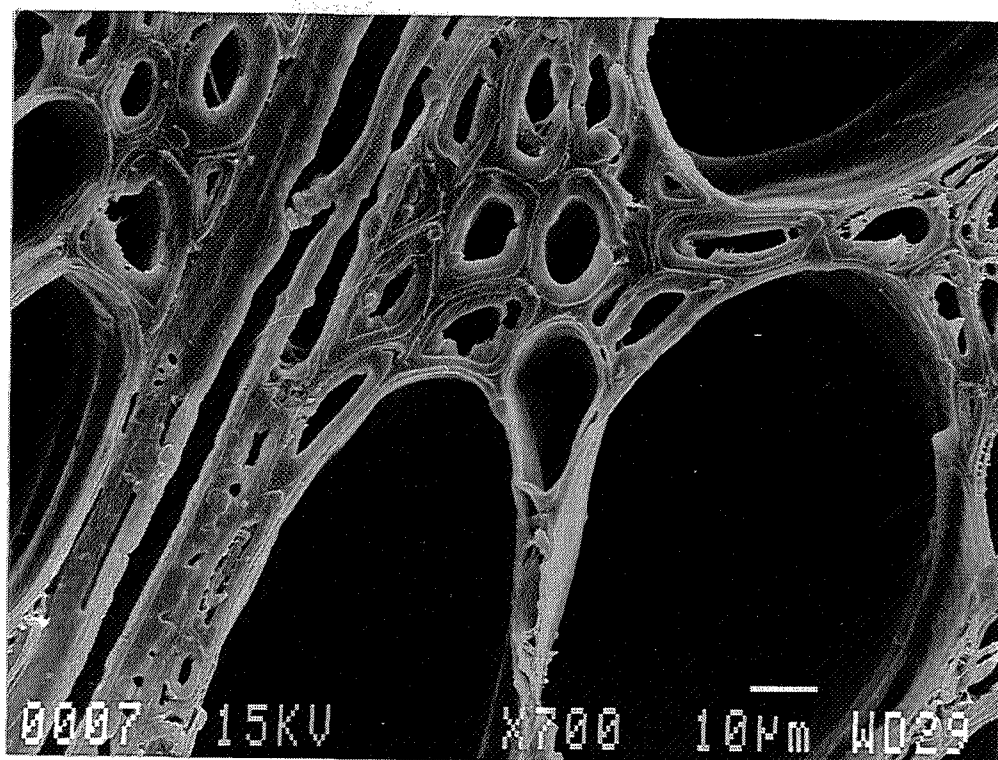


Fig. IV.2.1.: Coupe transversale de hêtre naturel (x700)

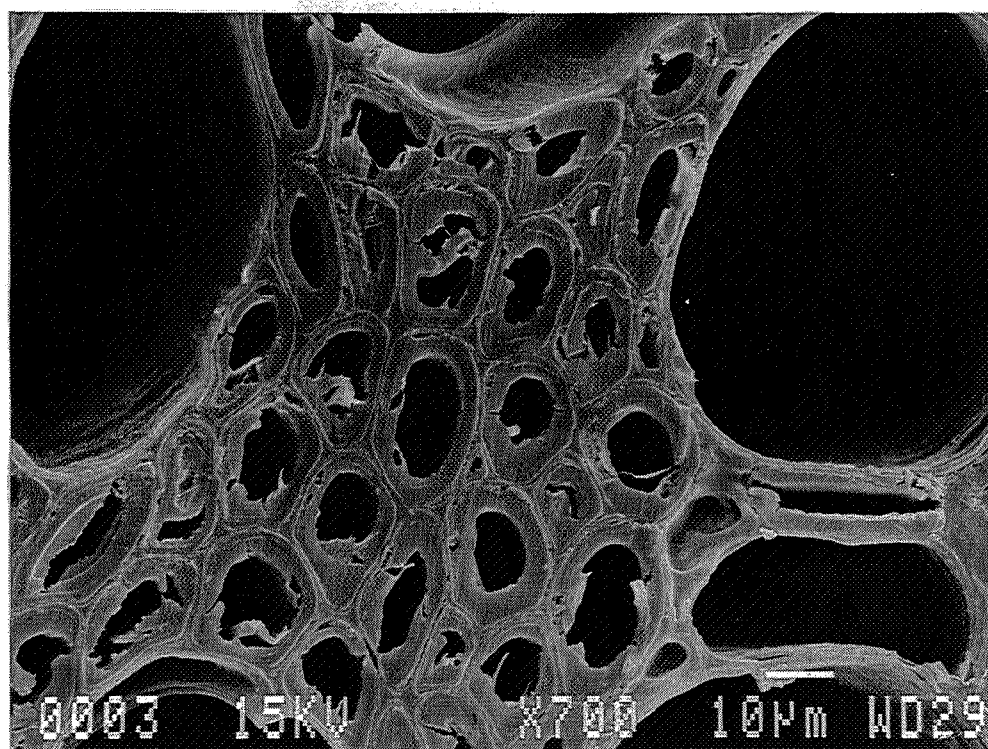


Fig. IV.2.2.: Coupe transversale de hêtre traité 15 min à 220°C (x700)

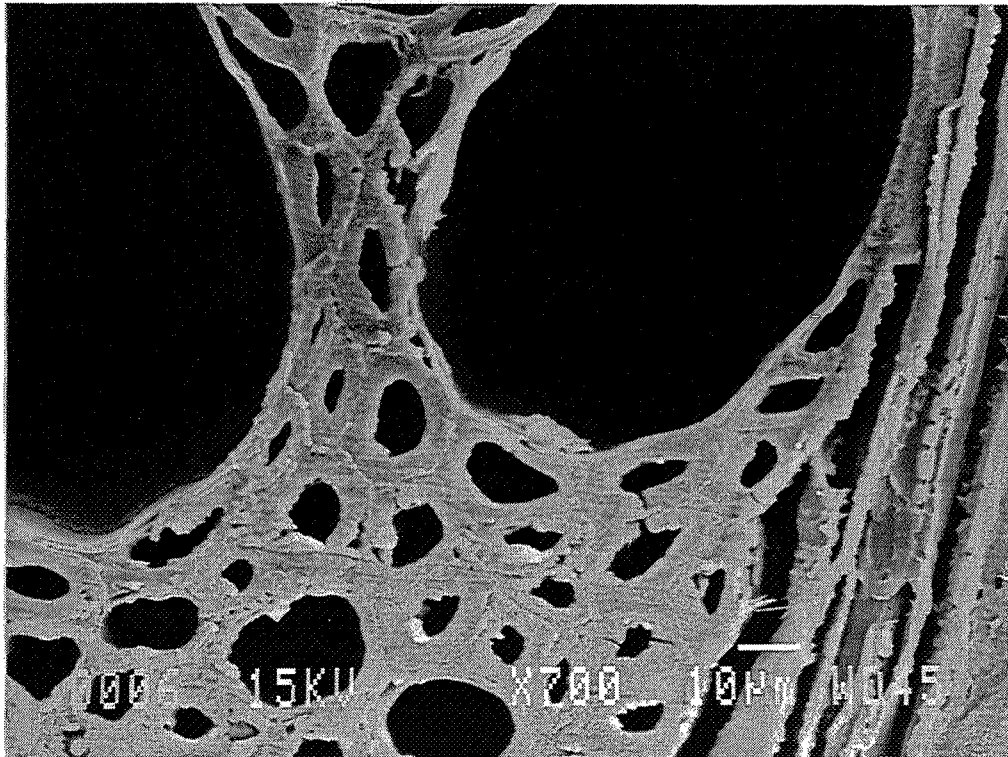


Fig. IV.2.3.: Coupe transversale de hêtre traité 15 min à 240°C (x700)

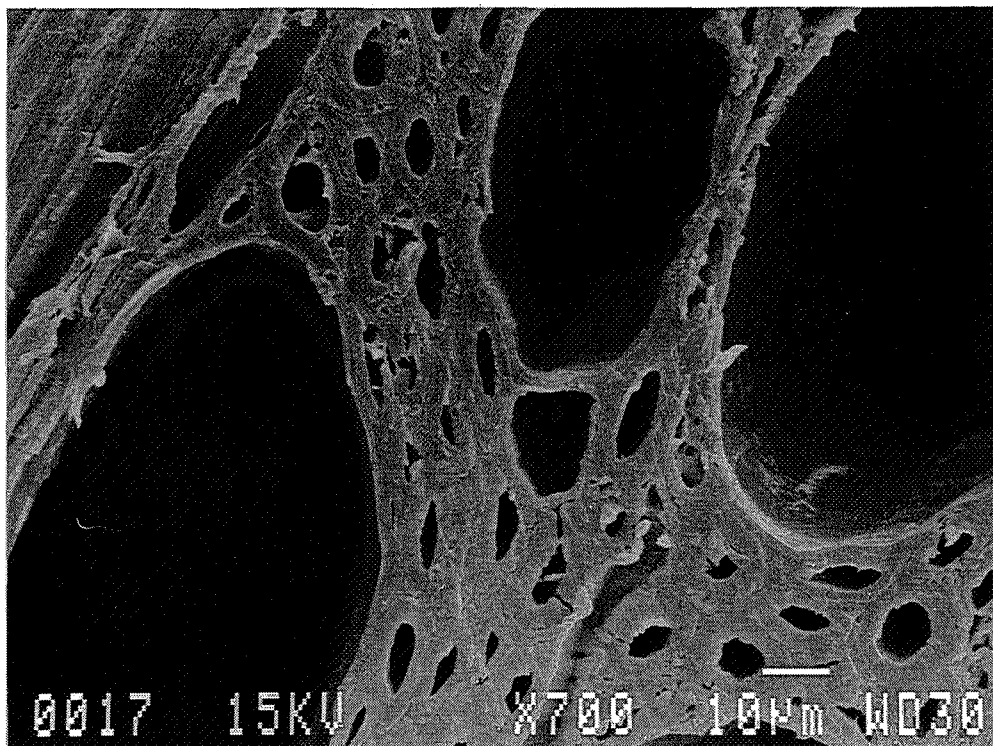


Fig. IV.2.4.: Coupe transversale de hêtre traité 15 min à 250°C (x 700)

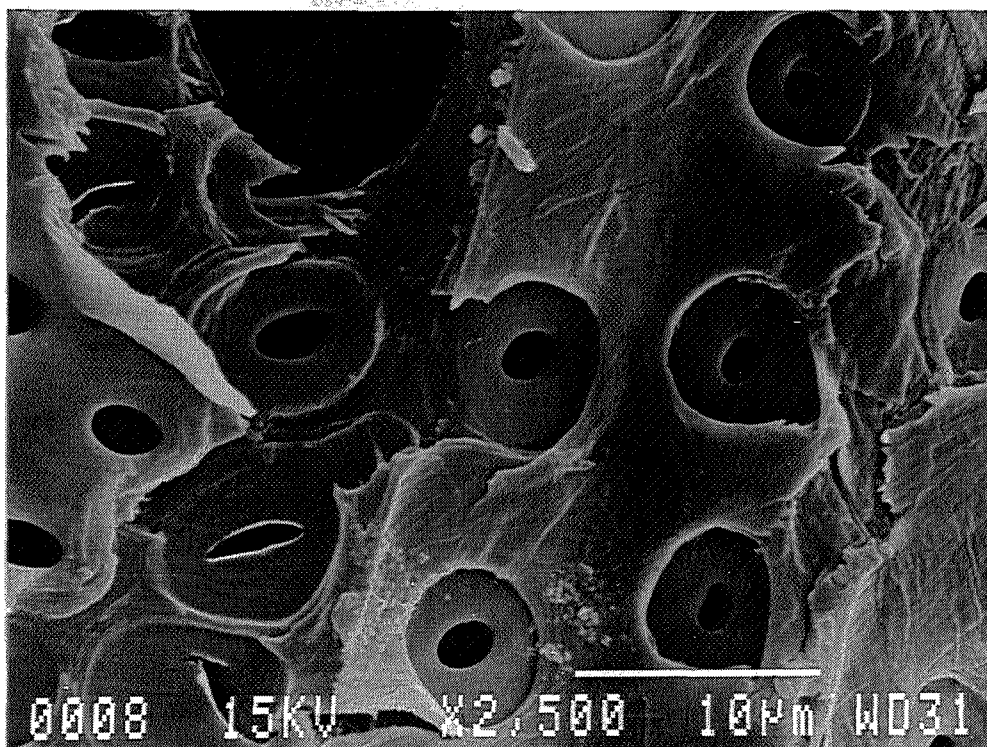


Fig. IV.2.5.: Coupe longitudinale de hêtre naturel (x2500)

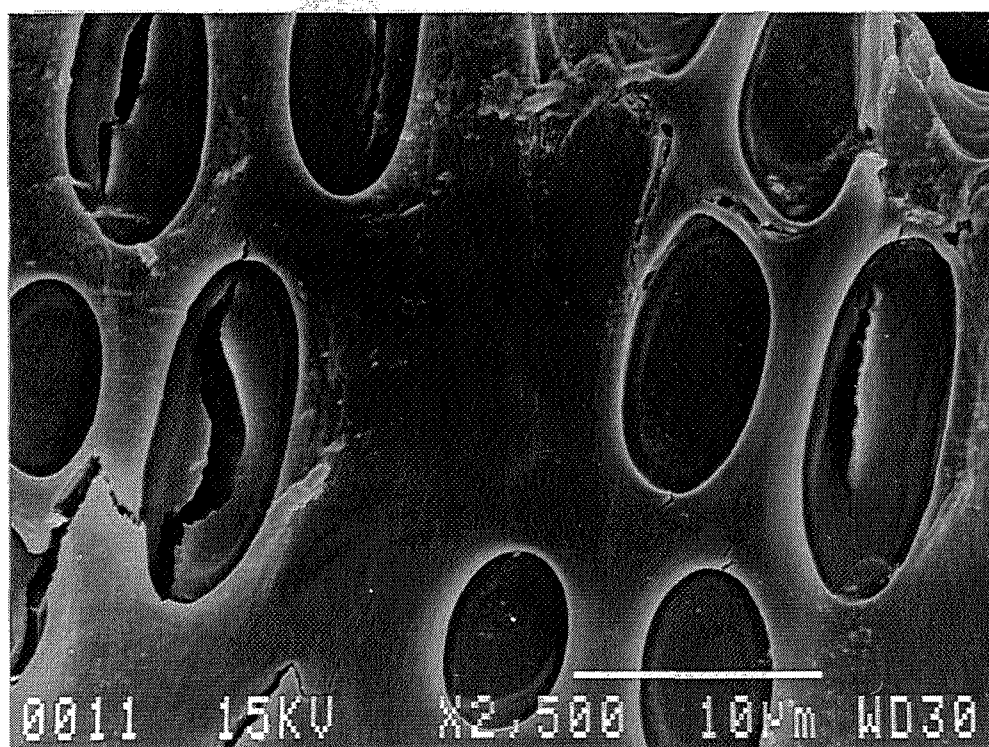


Fig. IV.2.6.: Coupe longitudinale de hêtre traité 15 min à 250°C (x 2500)

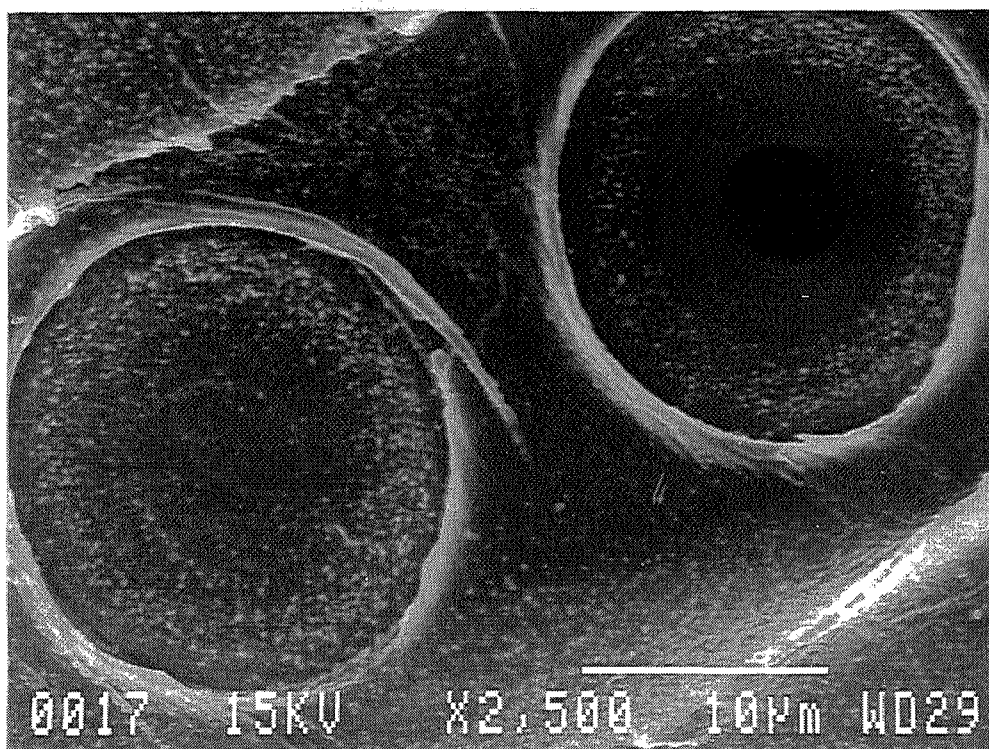


Fig. IV.2.7.: Coupe longitudinale de pin naturel (x2500)

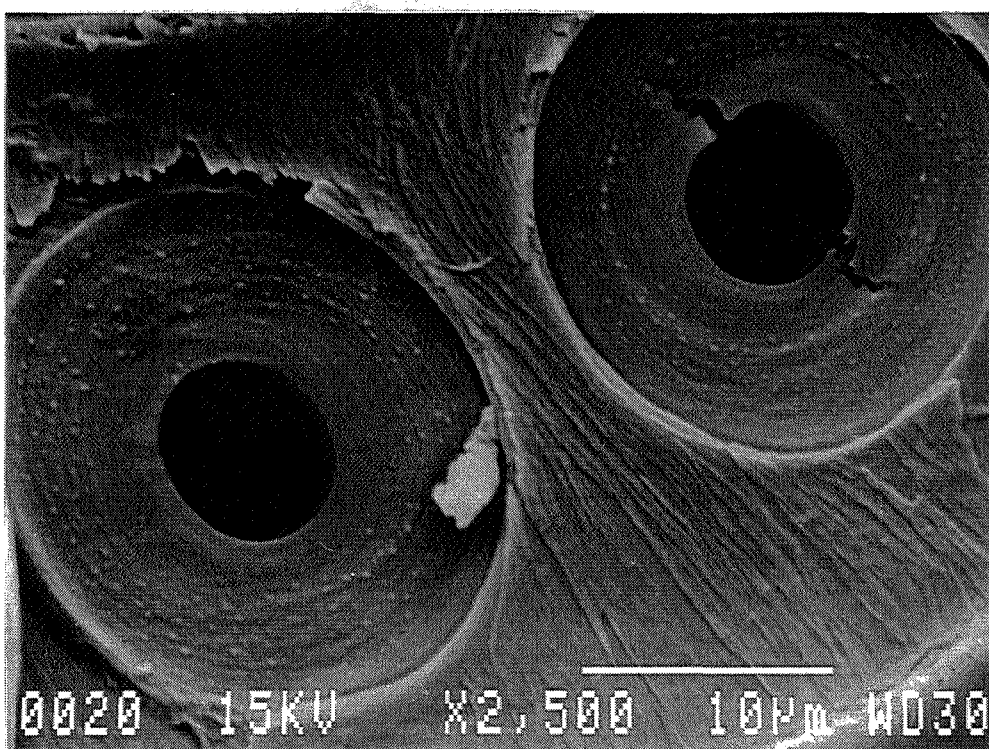


Fig. IV.2.8.: Coupe longitudinale de pin traité 15 min à 250°C (x 2500)

SACHS (67) note un ramollissement et un flux de lignine le long des fibrilles de la membrane des ponctuations du pin. Nous n'observons pas ce phénomène au niveau des ponctuations du pin traité à 250°C (Fig. IV.2.7.) mais certaines fissures sont présentes par rapport au bois naturel (Fig. IV.2.8.).

IV.2.3. Observation des membranes des ponctuations et perforations du hêtre en microscopie par transmission

Lors de l'analyse des coupes transversales, certaines cellules semblent légèrement endommagées par le traitement et présentent quelques fissures mais la structure est conservée (Fig. IV.2.9. et IV.2.10.). Sur les photos, ces fissures sont marquées par des traits blancs. Les traits noirs sont des plis de la coupe. Les taches noires sont dues au plomb de la phase de contraste.

En coupe longitudinale, les cellules de bois rétifé ne sont pas dégradées (Fig. IV.2.11. et IV.2.12.), les membranes des perforations et ponctuations ne sont pas atteintes (Fig. IV.2.13. et IV.2.14.). Un dépôt est observé sur la paroi S₃ dans les lumens des cellules de rayon pour les bois naturel et rétifé (Fig. IV.2.11. et Fig. IV.2.12.).

En conclusion, nous pouvons dire que les changements de diffusion dans les bois rétifé de hêtre semblent essentiellement provenir des modifications chimiques (diminution des sites hydroxyles libres lors de la réтификаtion) d'où un taux d'humidité du bois et une diffusion de l'eau liée à travers les parois plus faibles. La diffusion de la vapeur d'eau est accélérée parce que le taux d'humidité du matériau est plus faible et donc le gradient de pression de vapeur plus important et non parce que les membranes de ponctuations et perforations seraient dégradées.

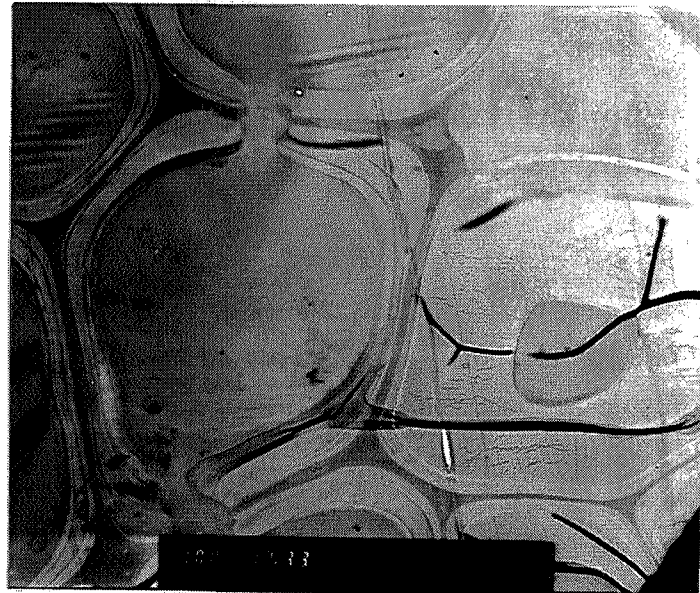


Fig. IV.2.9.: Coupe transversale en transmission de hêtre naturel (x3000)

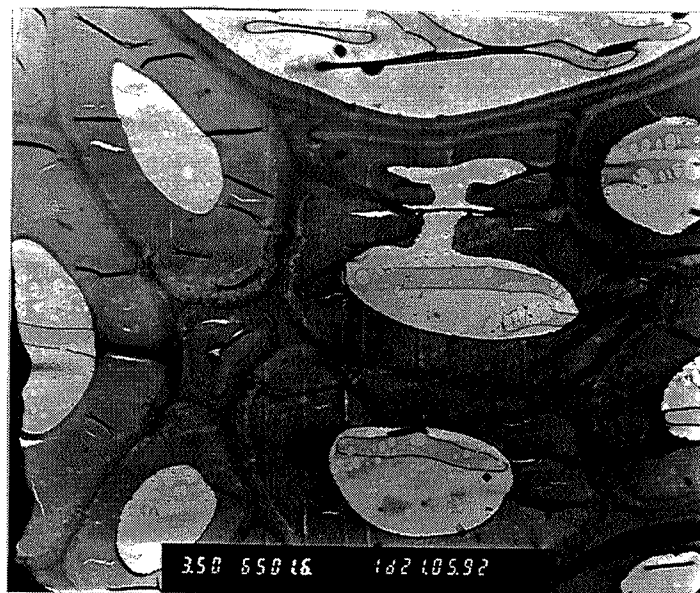


Fig. IV.2.10.: Coupe transversale en transmission de hêtre traité 15 min à 250°C (x3500)



Fig. IV.2.11.: Coupe longitudinale en transmission de hêtre naturel (x10000)

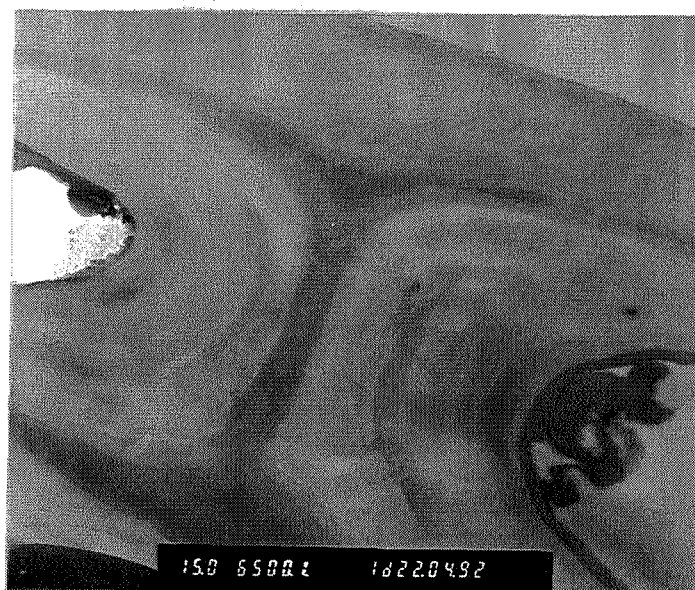


Fig. IV.2.12.: Coupe longitudinale en transmission de hêtre traité 15 min à 250°C (x15000)

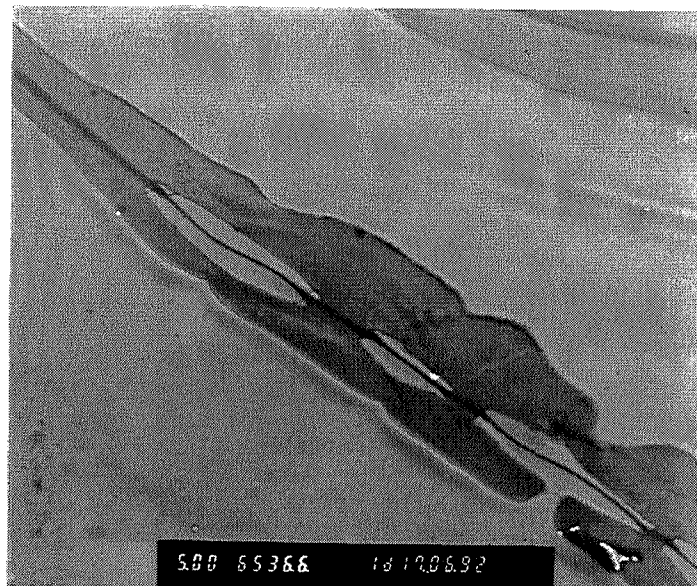


Fig. IV.2.13.: Coupe longitudinale en transmission de hêtre naturel (x5000)

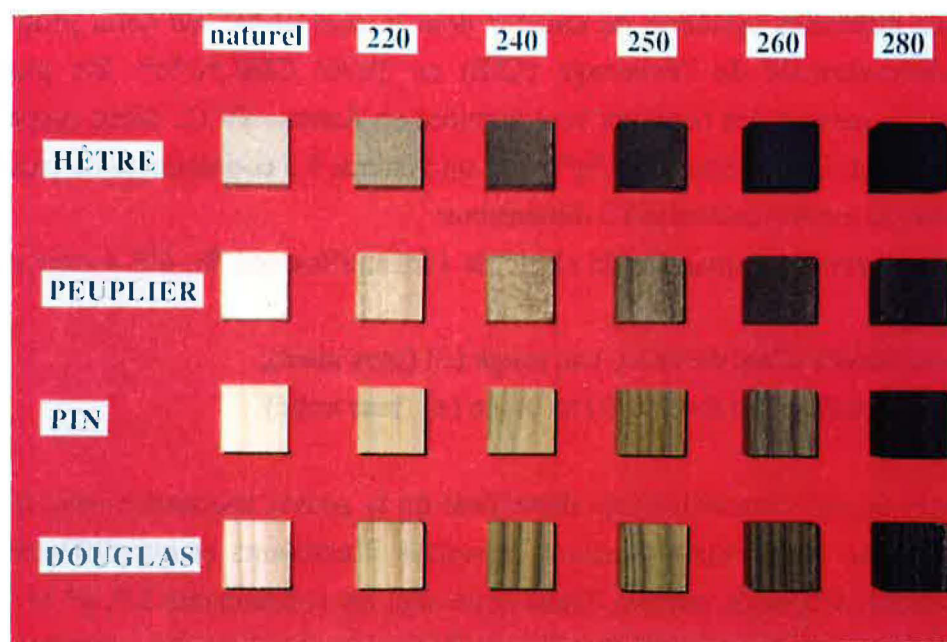


Fig. IV.2.14.: Coupe longitudinale en transmission de hêtre traité 15 min à 250°C (x6000)

IV.3. COLORATION DU MATERIAU DANS LA MASSE

La mesure de la couleur du bois tient compte de l'influence de l'histoire de l'arbre: origine, âge [JANIN 91], de l'origine de l'échantillonnage, des éléments anatomiques, du plan ligneux de l'espèce étudiée: fibres, vaisseaux, rayons ligneux, les constituants chimiques, les modes de débit des produits industriels (sciage, rabotage...) et les conditions d'éclairage du bois [JANIN 87a].

Le traitement thermique provoque des modifications chimiques dans le matériau qui foncent fortement la couleur du bois. Pour chaque température et temps de traitement, une essence possède une couleur caractéristique. Plusieurs essences (hêtre, peuplier, pin et douglas) naturelles ou traitées à différentes températures (220, 240, 250, 260, 280 et 305°C- temps de séjour de 15 min et 30 min) sont étudiées dans cette partie. Sont représentés sur la photographie suivante les échantillons des quatre essences naturelles et traitées aux différentes températures pendant 15 min.



Couleur des quatre essences naturelles ou traitées à différentes températures (temps de séjour de 15 min)

La détermination de la couleur qui est directement fonction de la température de traitement peut servir de contrôle du procédé au niveau industriel.

De plus, l'étape de mise en teinte du bois peut être évitée. La couleur est un facteur qualité important et la coloration du matériau dans la masse peut-être très intéressante d'un point de vue industriel.

IV.3.1. Matériel et méthode

IV.3.1.a. Echantillonnage

Les mesures de couleur ont été faites sur des échantillons de bois fraisés sous forme de cube de 20 mm d'arête avant d'être soumis aux essais de reprise d'humidité.

Chaque résultat est obtenu statistiquement à partir de deux ou trois cubes et cinq mesures sur chaque face sont réalisées.

Selon les plans ligneux observés, les résultats diffèrent. En effet, les cernes très marquées sur les coupes transversales (plan RT) donnent une clarté L^* plus faible.

IV.3.1.b. La colorimétrie

Les principes de la colorimétrie permettent de définir les coordonnées chromatiques d'un échantillon dans différents systèmes de couleur dont le plus utilisé est celui proposé par la commission internationale de l'éclairage (CIE) en 1976: $CIEL^*a^*b^*$. De plus amples informations sur la mesure des couleurs sont données en Annexe IV.C.. Nous rappellerons ici simplement l'essentiel. Le système $CIEL^*a^*b^*$ est un système à 3 coordonnées de base L^* , a^* et b^* qui définissent un espace uniforme à 3 dimensions:

- L^* , la luminance qui quantifie la clarté de l'échantillon (en %, 0% = noir et 100% = blanc),
- a^* , la coordonnée allant du vert (-) au rouge (+) (sans unité),
- b^* , la coordonnée allant du bleu (-) au jaune (+) (sans unité).

Les valeurs de ces caractéristiques dépendent de la source lumineuse sous laquelle est observé l'échantillon. Il en existe plusieurs, appelées illuminants et qui diffèrent par leur distribution spectrale d'énergie relative. Dans notre cas, les coordonnées L^* , a^* et b^* ont été obtenues pour l'illuminant de type D65 (lumière la plus proche de la lumière naturelle).

IV.3.1.c. Matériel

L'appareil utilisé est un colorimètre "Minolta CR-221" pour la mesure des couleurs en réflexion. La référence de l'observateur standard utilisé est de 2°. La tête de mesure utilise une géométrie avec illumination à 45° et une lecture à 0° pour la mesure de surfaces très réfléchissantes. Une lampe à arc Xénon pulsé dans une chambre de mixage fournit l'illumination, la lumière est captée par 30 fibres optiques disposées en cercle pour produire un éclairage uniforme de la surface de mesure de 3 mm. Cette lumière est projetée sur la surface

de l'échantillon sous un angle contrôlé de 45°. Seule la lumière réfléchie perpendiculairement à la surface est récupérée par la fibre optique pour être analysée.

IV.3.2. Influence de la température et du temps de traitement sur la couleur des échantillons de bois

IV.3.2.a. Influence du plan ligneux observé

Nous avons mesuré la couleur de deux plans ligneux, les plans RT et indifféremment LR ou LT que nous avons appelé plan longitudinal. Il apparaît, pour des mesures de couleur réalisées sur l'épicéa, que c'est le caractère L^* qui est le plus sensible au changement de plan ligneux [JANIN 87b]. Les résultats montrent que les clartés L^* sont pratiquement identiques dans les plans LR et LT alors qu'elles sont plus faibles dans le plan RT pour l'épicéa [JANIN 87b].

Les représentations graphiques de l'évolution des caractères L^* , a^* et b^* en fonction de la température selon les deux plans ligneux: RT et longitudinal de plusieurs essences sont présentées en Annexe IV.C.2..

Pour le peuplier, quels que soient la température (bois naturel noté 100, 220, 240, 250, 260, 280 et 305°C) ou le temps de traitement (15 et 30 min) pris en compte, les données L^* , a^* , b^* sont pratiquement identiques pour les deux plans. Les cernes ne sont pas trop marqués. Seule à 30 minutes, la clarté est un peu plus faible lorsque nous observons le plan RT.

Pour le hêtre, quelle que soit la température, pour un traitement de 30 minutes, les chromaticités a^* et b^* sont identiques pour les deux plans, sinon la présence de cerne fonce le matériau (L^* plus faible).

Pour le pin, comme pour le douglas, la clarté L^* et les chromaticités a^* et b^* sont plus faibles pour les plans RT que pour les plans longitudinaux dans le cas de bois naturel ou traité à des températures, inférieures à 280°C pour le pin (quels que soient le temps de traitement) et pour le douglas, inférieures à 260°C pour un temps de traitement de 15 minutes et inférieures à 240°C pour un temps de traitement de 30 minutes.

IV.3.2.b. Influence de la température et du temps de traitement sur la mesure de la couleur des plans longitudinaux de plusieurs essences

Hêtre (Fig. IV.3.1.), peuplier (Fig. IV.3.2.) et pin (Fig. IV.3.3.) subissent les mêmes variations de couleur avec la température pour des temps de traitement de 15 ou 30 min.

Pour le hêtre, la clarté L^* qui est déjà plus faible à 220°C chute fortement à 240°C puis plus modérément. Le phénomène est identique pour la chromaticité b^* alors que la chromaticité a^* augmente à 240°C avant de diminuer. Le fait que la couleur jaune diminue fortement à 240°C peut peut-être provenir de la formation de goudrons et de l'intense condensation à cette température (formation de liaisons C-O-C) faisant chuter le nombre de groupements aldéhydes (cf. III.). En effet, d'après HERNADI (77) cité par FENGEL (83), la formation de groupements aldéhydes jaunit le matériau. Il semble que ce soient les lignines qui sont responsables du photojaunissement comme du photoéclaircissement [MAZET 88].

Le peuplier présente une baisse beaucoup moins marquée à 240°C de sa clarté L^* et de sa chromaticité b^* .

Le douglas (Fig. IV.3.4.) possède à 260°C des coordonnées L^* , a^* et b^* identiques pour les deux durées de traitement. A 280°C, ces coordonnées baissent moins intensément pour un temps de séjour de 30 minutes que pour un temps de 15 minutes. Un jaunissement du matériau est observé à partir de 240°C pour 15 min de traitement alors qu'à 30 minutes, la chromaticité b^* a déjà fortement diminué après 220°C.

La clarté L^* des résineux diminue beaucoup moins vite et moins intensément que celle des feuillus. La chromaticité a^* des résineux est beaucoup moins sensible à la température que celle des feuillus. La chromaticité b^* du pin diminue modérément à 240°C alors que celle du douglas augmente pour ne baisser qu'à 250 et surtout à 260°C.

Le brunissement éventuel pendant le séchage met en jeu les fonctions réductrices des sucres et les fonctions amines des composés aminés [CHARRIER 92]. Cette réaction peut se développer en milieu acide or lors du traitement thermique se dégage de l'acide acétique. Les produits de réaction sont des polymères et copolymères azotés bruns.

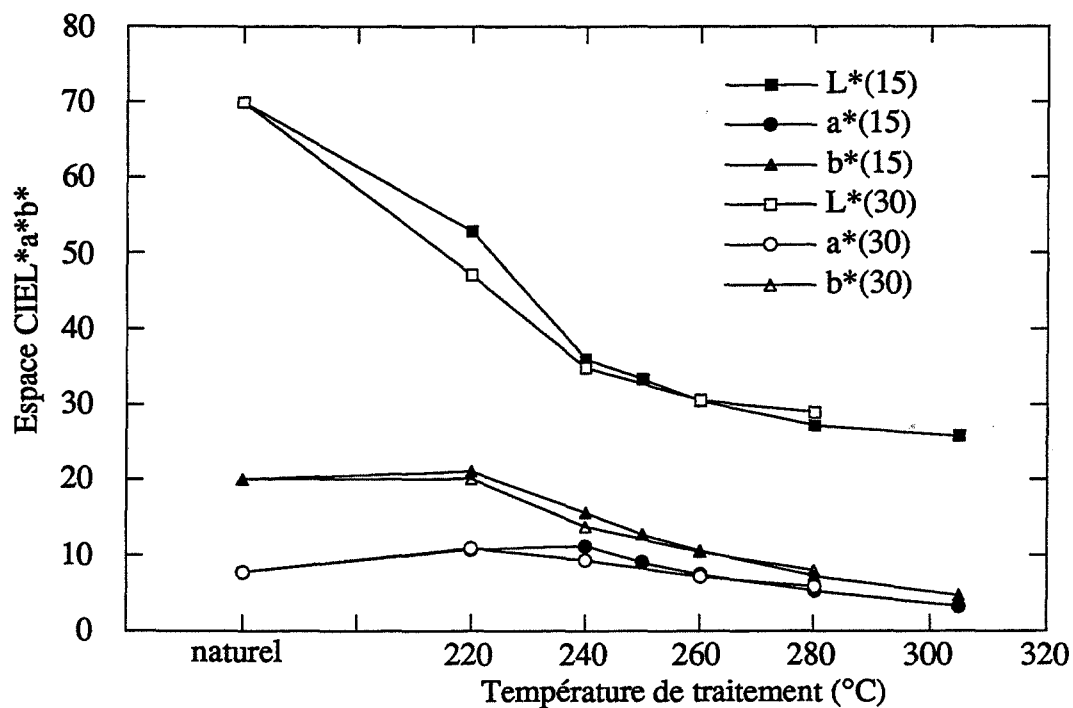


Fig. IV.3.1.: Points chromatiques du hêtre naturel et traité pendant 15 et 30 min à différentes températures

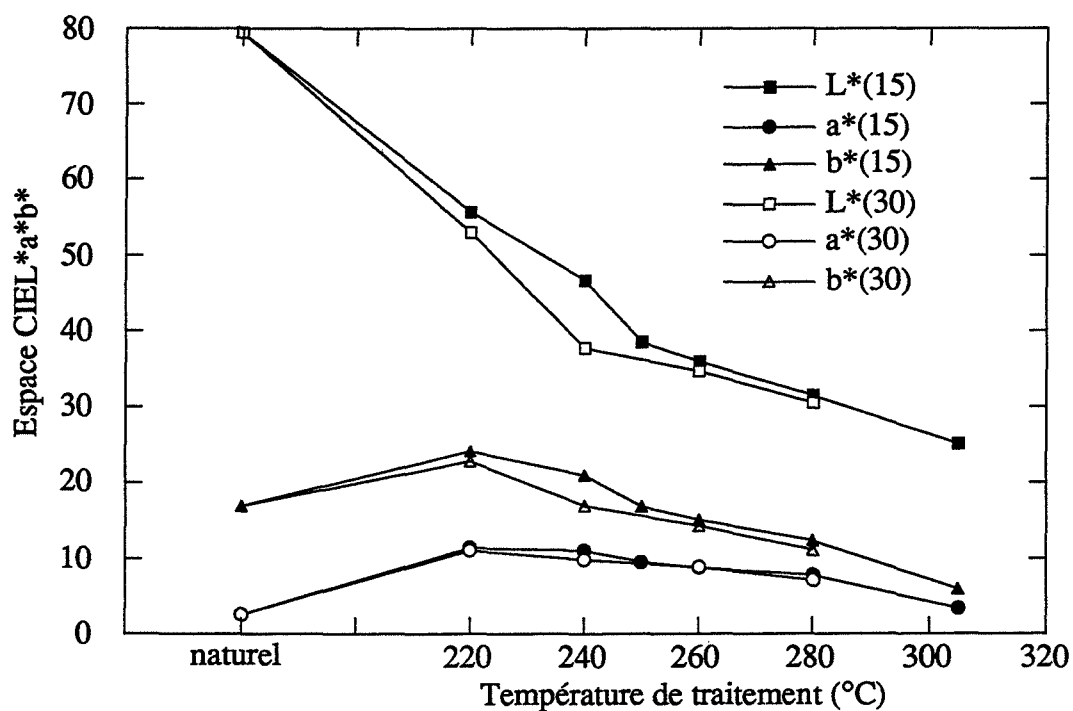


Fig. IV.3.2.: Points chromatiques du peuplier naturel et traité pendant 15 et 30 min à différentes températures

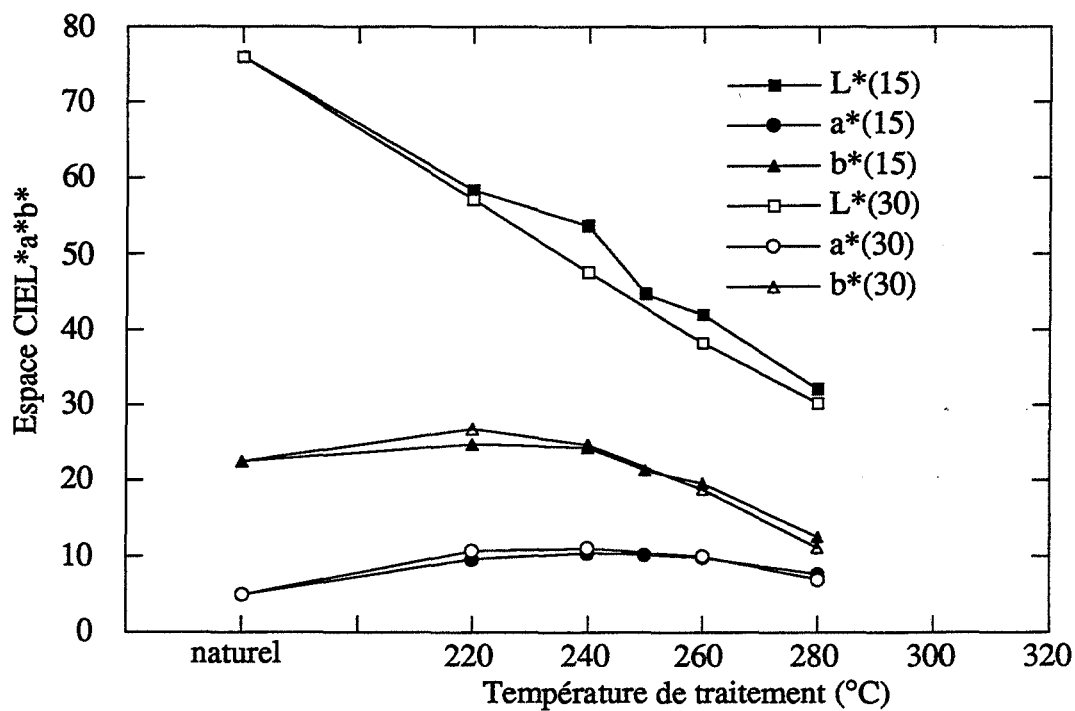


Fig. IV.3.3.: Points chromatiques du pin naturel et traité pendant 15 et 30 min à différentes températures

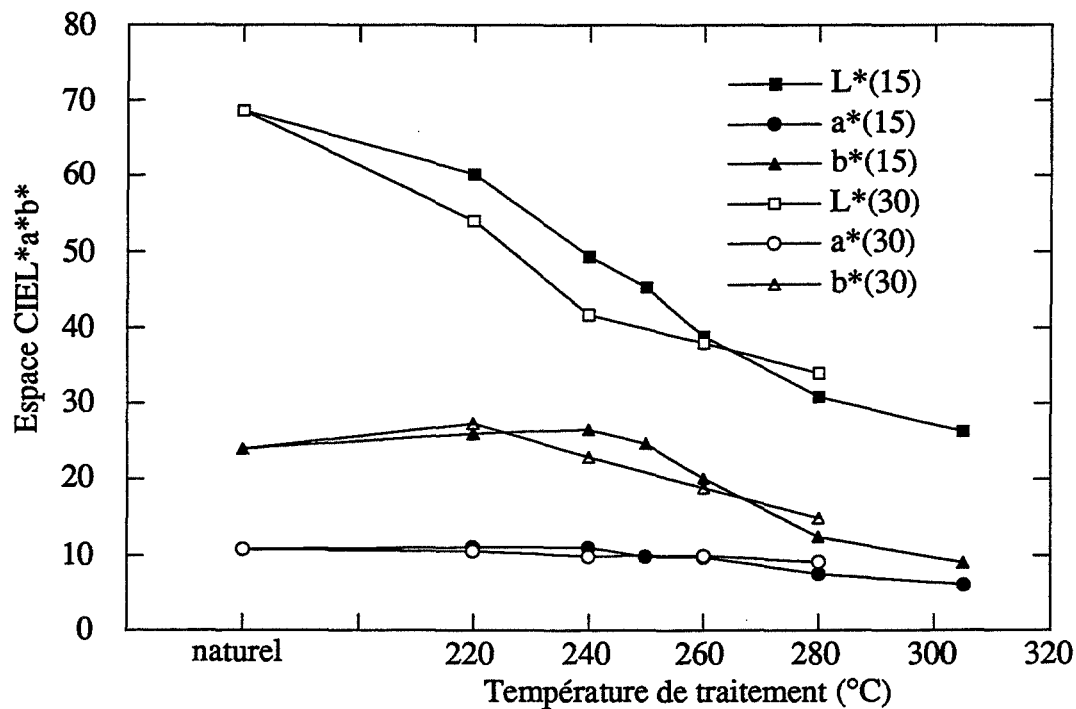


Fig. IV.3.4.: Points chromatiques du douglas naturel et traité pendant 15 et 30 min à différentes températures

Analyse factorielle discriminante (logiciel STATITCF)

Nous avons essayé à l'aide de l'analyse factorielle discriminante (Annexe IV.D.) de déterminer les liaisons qui existent entre les caractères qualitatifs que sont l'essence et la température de traitement (temps de séjour de 15 min) et les caractères quantitatifs que sont les trois points chromatiques L^* , a^* et b^* . Etant donné qu'un seul caractère qualitatif ne peut être pris en analyse factorielle discriminante (AFD), nous avons traité deux cas :

- le premier lorsque le caractère qualitatif est l'essence (Hêtre, peuplier, pin et douglas). Nous avons alors pris comme individu pour une même classe (Hêtre par exemple), tous les échantillons de hêtre naturel et traité à 220, 240, 250, 260, 280 et 305°C.

- le deuxième lorsque le caractère qualitatif est la température de traitement (naturel, 220, 240, 250, 260, 280 et 305°C). Nous avons alors pris comme individu pour une même classe (bois traité à 280°C par exemple) tous les échantillons de bois traité à 280°C de toutes les essences.

* Le caractère qualitatif est l'essence

D'après le cercle de corrélation (Annexe IV.D.), les axes 1 (horizontal) et 2 (vertical) séparent les classes (essences) par ordre de grandeur des variables quantitatives (L^* , a^* et b^*) avec une corrélation plus forte pour a^* et b^* sur l'axe 1 et plus forte pour L^* sur l'axe 2.

D'après la représentation des individus (Fig. IV.3.5.), nous constatons que l'axe horizontal sépare les 4 classes (Hêtre, peuplier, pin et douglas) entre elles alors que sur le deuxième (axe 2 vertical), nous observons un échelonnement des individus d'une même classe en fonction de la température de traitement (Fig. IV.3.5. de la quatrième partie du mémoire).

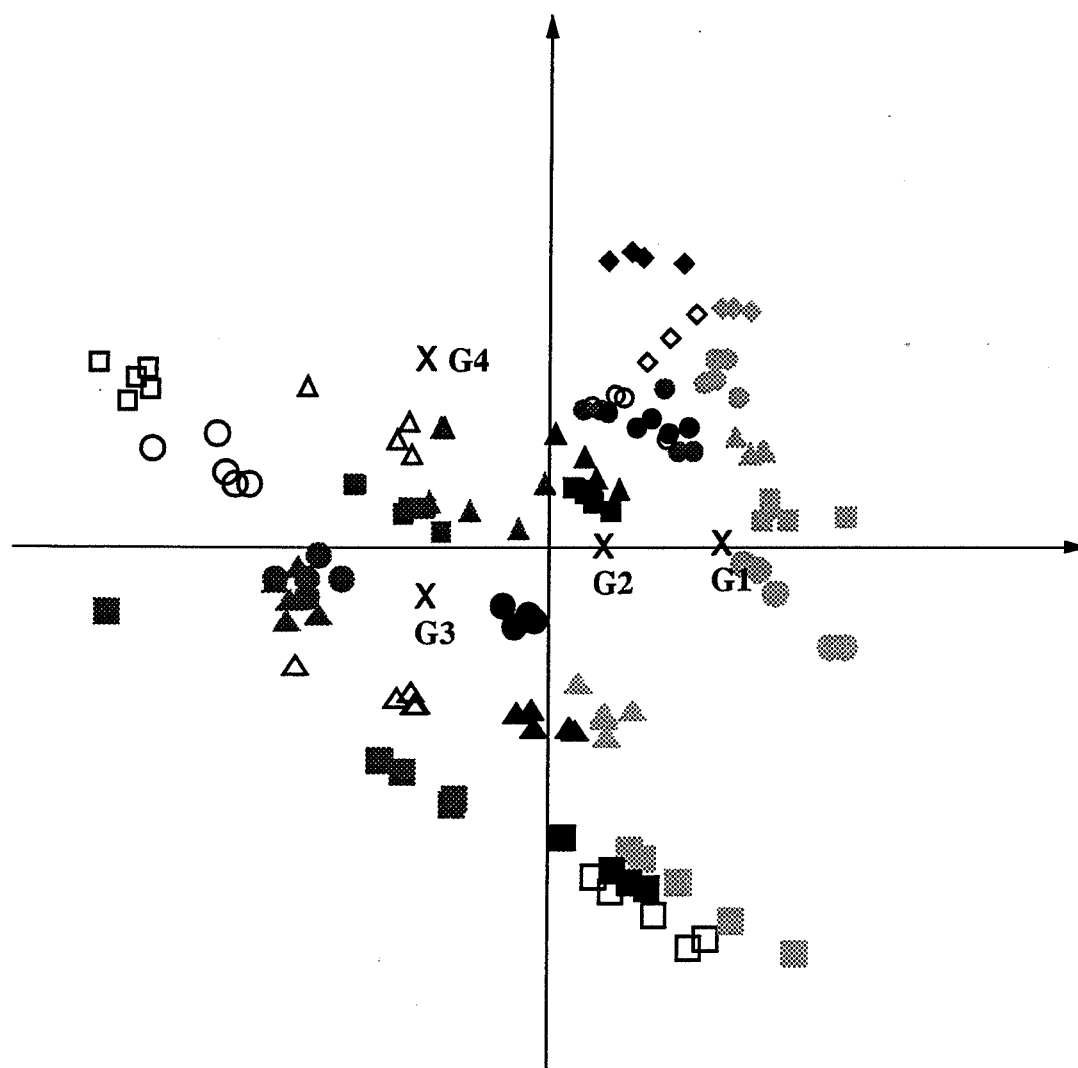
b^* et a^* sont des caractères de forte discrimination des essences alors que L^* est représentatif du caractère de l'échelonnement des températures.

* Le caractère qualitatif est la température de traitement

D'après le cercle de corrélation (Annexe IV.D.), sur l'axe 1, c'est le caractère L^* qui sépare les classes (naturel, 220, 240, 250, 260, 280 et 305°C) et sur l'axe 2 c'est le caractère a^* .

D'après la représentation des individus (Fig. IV.3.6.), nous constatons que le caractère L^* (axe 1) sépare bien les 7 classes que sont les températures de traitement. Nous retrouvons ainsi les observations précédentes faites avec la représentation ayant comme caractère qualitatif l'essence. a^* et, dans une moindre importance, b^* (axe 2) sont les caractères qui permettent de séparer les températures extrêmes des températures moyennes de traitement. Ces caractères permettent d'opposer les classes G3 (240°C), G2 (220°C) et G4 (250°C) aux classes G1 (naturel) et G7 (305°C).

Ainsi lorsque la température de traitement augmente, la clarté de l'échantillon diminue quelle que soit l'essence. La clarté est une caractéristique essentielle de qualité au niveau des



	naturel	220°C	240°C	250°C	260°C	280°C	305°C
Hêtre	■	▲	●	■	▲	●	◆
Peuplier	■	▲	●	■	▲	●	◆
Pin	■	▲	●	■	▲	●	
Douglas	□	△	○	□	△	○	◇

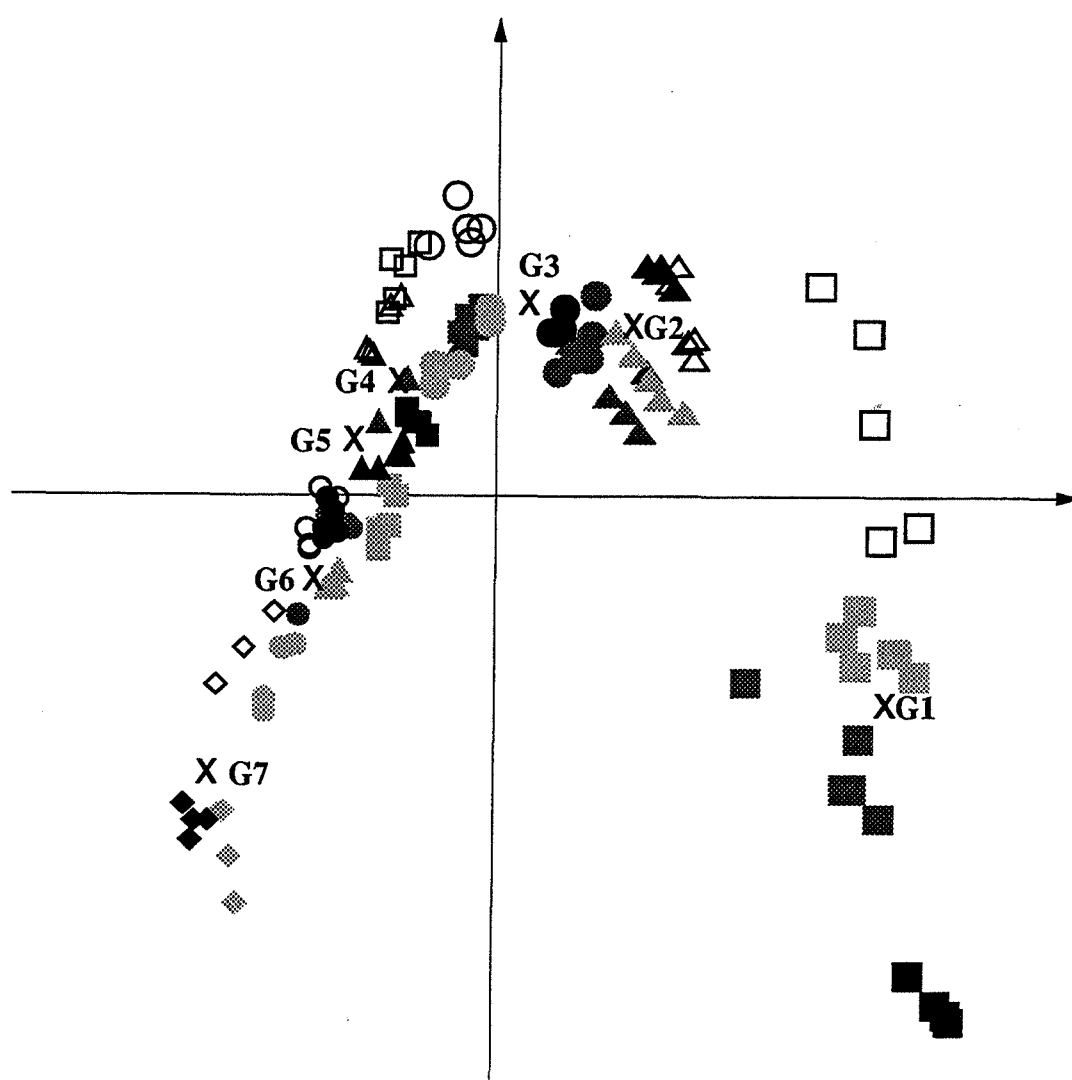
Fig. IV.3.5. : Représentation des individus (échantillons de bois) lorsque le caractère qualitatif est l'essence. Les échantillons de bois de chaque classe sont représentés par leur centre de gravité G_x ($1 < x < 4$).

$x=1$ pour le hêtre

$x=3$ pour le pin

$x=2$ pour le peuplier

$x=4$ pour le douglas



	naturel	220°C	240°C	250°C	260°C	280°C	305°C
Hêtre	■	▲	●	■	▲	●	◆
Peuplier	■	▲	●	■	▲	●	◆
Pin	■	▲	●	■	▲	●	
Douglas	□	△	○	□	△	○	◇

Fig. IV.3.6. : Représentation des individus (échantillons de bois) lorsque le caractère qualitatif est la température de traitement (temps de séjour de 15 min). Les échantillons de bois de chaque classe sont représentés par leur centre de gravité G_x ($1 < x < 7$).

x=1 pour le bois naturel

x=3 pour le bois traité à 240

x=5 pour le bois traité à 260

x=2 pour le bois traité à 220

x=4 pour le bois traité à 250

x=6 pour le bois traité à 280

x=7 pour le bois traité à 305

placages [MAZET 90]. Par contre, un bois naturel a une valeur de a^* (rouge) très voisine de celle d'un bois traité à 305°C, alors que c'est un bois traité à 240°C qui est le plus rouge.

IV.3.3. Coloration du matériau dans la masse

Nous avons traité deux cylindres de hêtre, de 40 mm de diamètre et de 400 mm de long, l'un à 240°C et l'autre à 260°C pendant 15 min. Nous mesurons alors la couleur en surface puis pour un diamètre de 30 mm, 20 mm et 10 mm après passage au tour. Cinq mesures sont faites pratiquement au milieu du cylindre et ce sur deux cylindres.

A 240°C, la clarté est maximum pour un diamètre de 20 mm. De la même façon, la couleur tend vers le rouge et le jaune à ce diamètre. Cela montre que la surface et le coeur sont plus rétifés que la zone de bois située à mi-distance entre la surface et le coeur.

Les transferts de chaleur de la surface au coeur expliquent une surface plus rétifée qu'à 20 mm de diamètre. Par contre, la clarté plus faible au coeur qu'en surface peut être expliquée par des réactions secondaires des gaz de réaction qui se produisent dans le coeur car une certaine résistance s'oppose à l'échappement des gaz induisant une surpression au coeur.

Par contre, à 260°C, la clarté décroît d'une façon monotone de la surface au coeur

Les chromaticités a^* et b^* sont plus faibles en surface qu'au coeur surtout à 240°C, température pour laquelle un maximum est encore observé pour un diamètre de 20 mm.

A 260°C, ce maximum est plus proche de la surface puisqu'il est situé à un diamètre de 30 mm. A 260°C, les points chromatiques a^* et b^* sont beaucoup plus homogènes avec le diamètre qu'à 240°C.

Nous pouvons observer comme pour les études d'infra-rouge (cf. III.3.), des évolutions de la réтификаction avec le diamètre de l'échantillon. Ainsi, le traitement n'est pas uniforme dans la masse.

IV.4. CONCLUSIONS DE LA QUATRIÈME PARTIE ET PERSPECTIVES

Dans cette quatrième partie, nous avons montré l'intérêt du traitement thermique pour plusieurs propriétés du bois.

L'influence du traitement thermique sur l'hygroscopie du bois est considérable. En effet, le matériau rétifé reprend moins d'eau que le bois naturel d'où une meilleure stabilité dimensionnelle.

Le traitement thermique joue un rôle d'autant plus important sur l'hygroscopie du matériau que les humidités relatives sont fortes.

A basse humidité relative (52-66%), la nature des essences: nombre de sites hydroxyles, structure, porosité, ponctuations jouent un grand rôle. Ainsi, peuplier et pin ont des reprises d'humidité voisines et un traitement à 220°C (15 min) est plus actif pour ces deux essences que pour le hêtre et le douglas.

A haute humidité relative (75-83%), un traitement à 220°C est beaucoup plus efficace pour les résineux que pour les feuillus. En effet, les hémicelluloses des résineux et en particulier celles qui sont riches en galactane se dégradent rapidement et beaucoup plus tôt que le xylane très abondant dans les hémicelluloses des feuillus. Cependant, lorsque la température de traitement augmente, les reprises d'humidité diminuent et le traitement est alors plus efficace pour les feuillus que pour les résineux. En effet, à des températures plus élevées, leurs hémicelluloses sont détruites alors que le mannane, principale hémicellulose des résineux qui commence à se dégrader rapidement, finit de se décomposer très lentement.

Les mêmes observations peuvent être faites au niveau des variations dimensionnelles avec un gonflement qui est directement lié aux capacités de reprise d'humidité du matériau.

Le bois de hêtre a un comportement un peu particulier. En effet, dans le domaine des hautes humidités relatives, un traitement à 240°C permet à ce matériau de reprendre moins d'eau que pour un traitement à 260°C, par exemple. Ceci pourrait être expliqué par un maximum de carboxylation oxydative, à cette température, qui empêche au matériau de fixer des molécules d'eau. Hêtre et douglas ont des comportements assez proches. Les mêmes phénomènes se retrouvent au niveau du coefficient de diffusion longitudinal du hêtre qui est plus élevé pour un traitement à 240°C qu'à 250°C, ce coefficient augmentant avec l'humidité du matériau.

Les évolutions de l'hygroscopie des bois traités sont essentiellement dues aux modifications chimiques intervenues dans le matériau et non à des membranes de ponctuations et perforations qui seraient détruites. La structure ne semble pas modifiée lors des observations en microscopie électronique à balayage. Cependant, quelques essais de la structure de la cellulose montrent que l'organisation de celle-ci pourrait être changée.

Il serait intéressant d'étudier en détail les relations entre traitement thermique, retrait, densité et reprises d'humidité. En effet, tous ces paramètres sont importants pour caractériser le matériau final et ses nouvelles propriétés.

Avec le traitement, le matériau change de couleur dans toute sa masse, mais les coordonnées chromatiques L^* , a^* et b^* ne sont pas uniformes sur tout le rayon d'un cylindre rétifé. D'ailleurs, le traitement est plus homogène à 260°C qu'à 240°C confirmant les résultats obtenus en IR.

C'est la clarté qui permet de différencier la couleur d'échantillons traités à différentes températures, celle-ci diminuant avec la température. a^* (rouge) et b^* (jaune) permettent de séparer les essences mais aussi les températures extrêmes des températures moyennes de traitement. Ainsi, un bois traité à 240°C est beaucoup plus jaune et rouge que des bois naturels ou traités à 305°C. Douglas et pin sont plus rouge et jaune que le peuplier lui-même plus rouge et jaune que le hêtre. Le douglas est celui qui est le moins sombre.

L'étude de la couleur est intéressante d'un point de vue industriel pour un contrôle rapide du traitement. Cette technique peut aussi être très séduisante au niveau de la recherche si une étude approfondie sur l'origine des changements de couleur était faite.

Grâce à l'analyse factorielle discriminante, nous avons démontré que nous pouvions choisir le procédé de traitement en fonction de la couleur du matériau souhaitée. Ceci est très important d'un point de vue qualité des bois.

CONCLUSION

L'objectif de ce travail était de comprendre les mécanismes de dégradation physico-chimiques du bois au cours de traitements thermiques se situant entre 200 et 300°C sous atmosphère inerte et d'étudier les nouvelles caractéristiques du matériau obtenu notamment au niveau de son hygroscopie afin de mieux maîtriser le procédé de réтификаtion.

Nous avons montré que les conditions opératoires sont déterminantes pour l'obtention du produit final, que ce soient celles liées au procédé ou celles liées à l'échantillonnage: température, temps de séjour, vitesse de chauffage, gaz de balayage, pression, essence, masse, taille, humidité sont autant de paramètres dont il faut tenir compte. La présence d'oxygène est absolument à exclure car la cellulose se dégrade plus rapidement dans ces conditions et les propriétés mécaniques du matériau obtenu sont notablement affaiblies.

Les gaz de réaction émis et leur vitesse de dégagement sont des facteurs très importants. En effet, ils catalysent le système quand ils restent dans le réacteur au cours du traitement. Lorsque ces gaz ne peuvent pas s'échapper du matériau du fait d'une certaine pression existant dans le réacteur ou que le matériau est à l'état massif, nous avons montré que des réactions secondaires exothermiques sont générées dans le matériau. Cela se traduit, par une couleur plus foncée de la surface et du coeur que celle de la couronne intermédiaire d'un cylindre de bois traité à 240°C. Ces réactions secondaires semblent davantage favoriser la dégradation des lignines (modification des bandes infrarouges du noyau aromatique à 1603 cm^{-1} et des fonctions carbonyles conjuguées au cycle benzénique à 1660 cm^{-1}) que celle des carbohydrates. A 260°C, il semble que le traitement soit beaucoup plus homogène dans la masse. La clarté du matériau traité à 260°C décroît d'une façon monotone de la surface au coeur et la même évolution est observée au niveau des groupes fonctionnels du bois en spectrométrie infrarouge. Lorsque la température de traitement est plus élevée, les phénomènes de conduction de la chaleur priment sur les réactions exothermiques qui pourraient se produire au coeur de l'échantillon comme c'est le cas à 240°C.

Les mécanismes des transformations physico-chimiques du bois diffèrent selon l'essence traitée. La comparaison de plusieurs essences de composition chimique diverse est plus aisée à effectuer plutôt que d'étudier tous les constituants d'une seule essence; ceci nous a permis d'expliquer certaines modifications qui apparaissent au cours du traitement. Les bois de résineux (pin et douglas) commencent à être dégradés dès 188°C alors que les feuillus, peuplier et hêtre, perdent de la masse à partir de 193 et 205°C respectivement. Mais, à plus haute température, le maximum de vitesse de perte de masse se situe à 280°C pour les feuillus et à 305°C pour les résineux. Nous avons pu montrer que la dégradation précoce des résineux est due à la nature de leurs hémicelluloses. En effet, les résineux et notamment le douglas sont riches en galactanes très sensibles à la température, mais leurs hémicelluloses possèdent également un fort taux de mannanes qui même s'ils sont attaqués rapidement, finissent de se décomposer à plus haute

température. Les feuillus sont plutôt riches en xylanes, composés qui commencent à se dégrader à température plus élevée que celle des mannanes mais dont la décomposition totale se situe cependant avant celle des mannanes. Ce schéma de dégradation des hémicelluloses peut expliquer, en partie, la forte réactivité du pin à basse température: entre 190 et 230°C, et celle du hêtre pour des températures comprises entre 240 et 270°C, ainsi que l'inversion des diagrammes d'Arrhénius pour ces deux essences entre 190 et 270°C. La résistance des mannanes dans le bois de pin peut être liée à leur forte implication dans le complexe ligno-carbohydrate. Les essences sont d'autant plus fragiles à une augmentation de la température qu'elles sont riches en galactanes (résineux), arabinoses (résineux et peuplier), acides uroniques (peuplier), ou que leurs hémicelluloses soient substituées par des groupements acétyles ou 4-O-Méthyl (peuplier).

Cependant, les résineux sont plus riches en lignines que les feuillus. La résistance thermique des lignines de résineux est plus élevée que celle des lignines de feuillus. Elle masque la plus grande fragilité de leur holocellulose. Ainsi, les différences observées entre essences d'un même groupe, résineux ou feuillus, sont essentiellement dues aux lignines pour les résineux alors que pour les feuillus elles proviennent non seulement de la nature des lignines mais également de celle des hémicelluloses.

Les lignines sont d'autant plus résistantes qu'elles sont très condensées et qu'elles possèdent peu de groupements méthoxyles. La présence d'une bande infrarouge absorbant à 1637 cm^{-1} pourrait correspondre à des liaisons éthyléniques non conjuguées ou à des cétones $\alpha\beta$ insaturées et β hydroxylées qui accentueraient la très grande résistance des lignines du douglas.

Le taux d'insolubles dans l'acide correspondant aux lignines de Klason pour le bois naturel augmente avec la température de traitement. Ce phénomène est dû à des réactions de condensation dans les lignines mais aussi à des recondensations de produits provenant de la dégradation des carbohydrates. Il augmente plus rapidement dans le cas du hêtre que dans le cas du pin et la part provenant des carbohydrates est plus importante pour le pin que pour le hêtre. Les condensations des lignines de feuillus sont donc plus intenses que celles des résineux. Elles apparaissent surtout vers 240°C pour le hêtre, température à laquelle les taux de radicaux cinnamaldéhydes décroissent fortement.

Les membranes de ponctuations ou perforations et apparemment la porosité ne sont pas affectées par le traitement. Ce sont les modifications chimiques et surtout la destruction des hémicelluloses qui sont directement responsables de la diminution de l'hygroscopie du bois, en particulier dans le domaine des fortes humidités relatives. Ainsi, une réтификаction à 220°C est beaucoup plus efficace pour les résineux, alors que pour des températures de traitement plus élevées, 260°C par exemple, le traitement est plus efficace pour les feuillus. La forte carboxydation qui existe à 240°C pour certaines essences semble très intéressante comme par exemple dans le cas du hêtre car il ne reprend pas plus, voire moins d'eau qu'un bois traité à 250 ou 260°C. Cette température a également été trouvée dans d'autres études faites au laboratoire

puisque du point de vue résistance mécanique, il est intéressant de travailler à 240°C [BOHNKE 93].

Nous avons montré que c'est dans le plan radial-tangentiel que les fonctions carbonyles conjuguées au cycle benzénique sont le plus dégradées alors que dans le plan longitudinal-tangentiel, un maximum de condensation des lignines et de carboxydatation est observé. Ce sont les premiers résultats d'une étude qui nécessite d'être poursuivie en spectrométrie infrarouge avec cellule chauffante afin de pouvoir observer les évolutions des liaisons ou fonctions sur le même échantillon.

La cristallinité du hêtre est pratiquement la même après un traitement à 250°C (15 min), mais un retrait dans la direction tangentielle semble modifier le plan longitudinal-tangentiel. Lors d'essais en spectroscopie ultrasonore [BOHNKE 93], c'est également cette direction tangentielle et le plan radial-tangentiel qui sont les plus affectés.

Afin de poursuivre les travaux présentés dans ce mémoire, il serait intéressant de travailler uniquement sur des échantillons massifs et de mener en parallèle des études selon les trois plans ligneux sur les modifications chimiques (par spectrométrie infrarouge) et mécaniques (par spectrométrie ultrasonore) et de les associer aux propriétés hygroscopiques afin d'optimiser le produit final. Un deuxième axe de recherche incontournable pour maîtriser le procédé est d'analyser l'influence des paramètres du procédé sur les transformations chimiques de manière plus fine et pas simplement à l'aide de la thermogravimétrie; cela nécessite de travailler sur un réacteur instrumenté pouvant traiter des échantillons massifs de grandes dimensions.

La réтификаction apporte un intérêt nouveau au matériau bois. En effet, la diminution de son hygroscopie et donc de ses variations dimensionnelles, ainsi qu'une meilleure résistance aux dégradations d'origine fongique sont capitales pour une nouvelle approche de ce matériau et donc de nouvelles applications.

Si le bois a été délaissé pour de nombreuses utilisations dans le bâtiment à cause de sa forte hygroscopie et de ses variations dimensionnelles importantes, il peut à nouveau être compétitif sur le marché face aux matériaux de synthèse s'il est rétifié. Cependant, le bois rétifié est fragilisé mécaniquement et il est nécessaire de trouver un compromis entre l'amélioration de ses propriétés hygroscopiques et la diminution de ses propriétés mécaniques. Ce compromis est fonction de l'utilisation ultérieure du produit.

De même, les essences de faibles valeurs économiques comme le peuplier par exemple pourraient devenir, une fois rétifiées, compétitives dans le domaine de l'ameublement ou des contreplaqués. L'usinabilité du peuplier rétifié est plus facile.

Les déchets sous quelque forme que ce soit (sciures, fibres...) pourraient également être mis en valeur dans l'industrie des composites comme charges activantes de résines adaptées.

Si les éventuelles utilisations du bois rétifé que nous venons de citer pourraient être industrialisées à cours ou moyen terme, d'autres pourraient également voir le jour à plus long terme et nous ne citerons qu'un exemple qui pourrait améliorer les propriétés organoleptiques des alcools mis en fûts. En effet, un thermotraitement à la flamme des fûts de chêne modifie les constituants du bois et en particulier les lignines avec formation de nouveaux produits de type phénolique [PUECH 92]. Ces derniers apportent des arômes vanillés aux eaux-de-vie élevées dans ces fûts. Or, nous avons montré que lors d'une réтификаion, dès 220°C apparaissent dans le bois de nombreux produits extractibles comme les composés phénoliques. Ceci est peut-être une autre voie à explorer.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABOTT T.P., PALMER D.M., GORDON S.H., BAGBY M.O., 1988. J. of Wood Chem. Technol., 8, 1, 1-28.
- ADLER E., PEPPER J.M., BAYLIS P.E.J., 1959. Can. J. Chem., 37, 1241-1248.
- ADLER E., 1977. Wood Sci. Technol., 11, 169-218.
- ALVES S.S., FIGUEIREDO J.L., 1988. J. Anal. and Appl. Pyrolysis, 13, 123-124.
- ALVES S.S., FIGUEIREDO J.L., 1989. J. Anal. and Appl. Pyrolysis, 17, 37-46.
- AVAT F., 1989. Rapport DEA: Nature et rôle des extractibles dans la réтификаction du bois.
- AVRAMIDIS St., SIAU J.F., 1987. Wood Sci. Technol., 21, 249-294.
- BACK E.L., SALMEN N.L., 1982, TAPPI, 65, 7, 107-110.
- BAROOAH J.N., LONG V.D., 1976. Fuel, 55, 116.
- BARNOUD, 1980. Les Polymères végétaux. Ed. Bordas.
- BARTHOLIN M.C., BESSET H., BOURGOIS J., GUYONNET R., 1986. Rapport A.F.M.E., n° 13-5: Le bois torréfié.
- BASCH A., LEWIN M., 1975. J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 13, 493-499.
- BASILICO C., 1988. Le séchage haute température : vite n'est pas ennemi de bien. Le bois national, 17-24 Décembre.
- BEAL F.C., 1969. Wood Fiber, 1, 215-226.
- BEAL F.C., 1970. Thermal degradation of wood components. USDA Forest Service Research Paper FPL 130.
- BEAL F.C., 1971. Differential calorimetric analysis of wood and wood components. Wood Sci. Technol., 5, 159-175.
- BEAUMONT O., 1981. Thèse à l'Ecole des Mines de Paris : Pyrolyse extractive du bois.
- BELI N., 1993. DEA: étude des conséquences de la torréfaction sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques et sur la durabilité biologique du bois de hêtre (*Fagus sylvatica* L.)
- BELLAMY L.J., 1975. The infra-red spectra of complex molecules. Ed. Chapman et Hall.
- BELLEVILLE, CAPART, GELUS, 1983. Com. Eur. Commun. EUR 8245 Energy Biomass, 914-918.
- BILBAO R., MILLERA A., ARAUZO J., 1989. Thermochimica Acta, 143, 137-148.
- BOHNKE I., 1993. Thèse à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne: Etude expérimentale et théorique des traitements thermiques du bois. Caractérisation physico-mécanique des bois traités.
- BOUCHARD J. et al., 1992. J. Wood Chem. Technol., 12, 3, 335-354.
- BOURGEOIS J.P., LIBANATI C., GUEUSQUIN P., RENON H., 1986. Rapport final AFME contrat n° 13-6: Bois torréfié: procédé.

- BOURGOIS J., GUYONNET R., 1988.** Wood Sci. and Technol., 22, 143-155.
- BOURGOIS J., BARTHOLIN M.C., GUYONNET R., 1989.** Wood Sci. Technol., 23, 303-310.
- BOUROCHE J.M., SAPORTA G., 1980.** L'analyse des données. Ed. Presses universitaires de France
- BOURRET A., CHANZY H., LAZARO R., 1972.** Biopolymers, 11, 892-893.
- BREZNY R., MIHALOR V., KOVACIK V., 1983.** Holzforsch., 37, 199.
- BROÏDO A., 1966.** Pyrodynamics, 4, 243-251.
- BURMESTER A., DEPPE H.J., 1973.** Versuche zur Dimensionnstablisierung von Spanplatten durch Späne behandlung nach dem F.W.D.- Verfahren. HOB 7, 24-30.
- BURMESTER A., 1974.** Dimensionsstabilisierung von Buchenholz durch Wärme-behandlung unter Druck. HOB, 1, 22-25.
- CHAMPETIER, 1954.** Dérivés cellulosiques, Ed. Dunod.
- CHANZY H., IMADA K. et VUONG R., 1978.** Protoplasma, 94, 299-306.
- CHARRIER B., 1992.** Thèse soutenue à l'I.N.P.L. de Nancy: Les discolorations brunes du chêne apparaissant pendant le séchage artificiel. Etude fondamentale et mise en place de techniques de prévention.
- CHARUEL R., ROSSELET J.C., SERRA-TOSIO J.M., septembre 1982.** Colloque Sciences et industries du bois de Grenoble: Contribution à la mesure et à l'étude des propriétés thermiques du bois.
- CHATTERJEE P.K., CONRAD C.M., 1966.** Text. Res. J., 36, 487-494.
- CHAUVETTE G. et al., 1985.** Thermochimica Acta, 84, 1-5.
- CHORNET E., ROY C., 1980.** Thermochimica Acta, 42; 389-393.
- CHOW S.Z., 1971a.** Wood Sci. and Technol., 27-39.
- CHOW S.Z., PICKLES K.J., 1971b.** Thermal softening and degradation of wood and bark. Forest products research society annual meeting, Pittsburg.
- CHOW S.Z., MUKAI H.N., 1972.** Wood Technol., 4, 4, 202-208.
- CORDERO T., GARCIA F., RODRIGUEZ J.J., 1989,.** Thermochimica Acta, 149, 225-237.
- CORDERO T. et al., 1990.** Thermochimica Acta, 164, 135-144.
- CORNU A., MASSOT R., 1966.** Index de spectres de masse. Heyden and son limited et Presses universitaires de France.
- CRANK J., 1975.** The mathematics of diffusion. Ed. Clarendon Press, 2 Edition.
- CROSS BEVAN, 1903.** Cellulose, London.
- DEGROOT, 1988.** J. Anal. and Appl. Pyrolysis, 13, 221-231.

- DEON G., 1989. Document du centre technique des forêts tropicales: étude sur le bois rétifé.
- DEPECKER C., 1988. Thèse à l'UER de Lille Flandres Artois: La réflexion diffuse associée à la spectrométrie IRTF.
- DIROL D., GUYONNET R., 1993. Document n° IRG/WP avril 1993: the improvement of wood durability by retification process.
- DMITRIJEVA O.A., POTAPOVA N.P., SHARKOV V.I., 1964. Zhur. Prikl. Khim., 37, 1583-1589.
- DOAT, 1978. Les tanins dans les bois tropicaux. Bois et Forêt des tropiques n° 182.
- DOMANSKY R., RENDOS F., 1962. Holz als Roh und Werkstoff, 20, 473-476.
- DOMBURG G.E., Skripchenko T.N., DOBELE G.V., SARAPOVA T.E., SERGEJEVA V.N., GAVARS M.P., 1974. Khim. Drev., n° 1, 51-57.
- DOREE, 1949. Les méthodes de la chimie de la cellulose, Ed. Dunod.
- DROIN-JOSSERAND A., 1988. Thèse soutenue à l'U.E.R. de Saint-Etienne: Etude expérimentale des mouvements de l'eau dans l'aubier de pin sylvestre dans le domaine hygroscopique. Modélisation et simulation.
- DROIN-JOSSERAND A., TAVERDET J.L., VERGNAUD J.M., 1989. Wood Sci. Technol., 23, 259-271.
- DUMON R., GELUS M., 1982. Valorisation chimique du bois, Ed. Masson.
- DUNLAP F., 1912. cité par KOLLMANN F., COTE W, 1984, Principles of wood science and technology, Vol1: Solid wood, Ed. Springer-Verlag.
- ERICKSON M., LARSSON S., NIKSCHE G.E., 1973. Acta Chim. Scand. 27, 903-914.
- EXLEY R.R., BUTTERFIELD B.G., MEYLAN B.A., 1977. J. Microsc., 110, 75-78.
- FAIRBRIDGE C., ROSS R.A., 1978. Wood Sci. Tecnol., 12, 169-185.
- FAIX O., 1976. Das Papier, 30, VI-V9.
- FAIX O. et al., 1981. Holzforsch., 35, 137-140.
- FAN L.T., YONG-HYUN LEE, DAVID H., 1980. Biotechnology and Bioengineering, 22, 177-199.
- FECKL, 1981. Thèse à l'université de München: Gewinnung und Fraktionierung von Lignin-Polysaccharid Komplexen.
- FENGEL D., 1966a. Holz als Roh und Werkstoff, 24, 9-14.
- FENGEL D., 1966b. Holz als Roh und Werkstoff, 24, 98-109.
- FENGEL D., 1967. Holz als Roh und Werkstoff, 25, 102-111.
- FENGEL D., 1970. Umschau, 14, 434-441.
- FENGEL D., STOLL M., 1973. Holzforsch., 27, 1-7.

- FENGEL D., GROSSER D., 1976. Holz, Morphologie und Eigenschaften. In Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 4th ed. vol. 12, Verlag Chemie, Weinheim, 669-679.
- FENGEL D., WEGENER G., 1983. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Ed. Walter de Gruyter.
- FREY-WYSSLING A., 1969. Fortschr. Chem. Org. Natust., 27, 1-30.
- FUNAOKA A., SHIBATA M., KAKO T., ABE I., 1989. Wood Processing and utilization, Ed. Ellis Horwood Limited, 207-212.
- GARCIA S., LATGE J.P., 1987. Biotechnology Tech., 1, 1, 63-68.
- GIEBELER E., 1983. Dimensionsstabilisierung von Holz durch eine Feuchte/Wärme/Druck-Behandlung - Holz als Roh und Werkstoff, 41, 87-94.
- GLASSER W.G. and GLASSER H.R., 1981. Paperi ja Pun, 2, 71-83.
- GLASSER W.G, BARNETT C.A., RIALS T.G., SARAF V.P., 1984, cité par LAPIERRE C., 1986. J. Appl. Poly. Sci., 32, 4561-4572.
- GONET B., 1987. Holztechnol., 28-2, 89-93.
- GORING D.A.I., 1963, cité par LAPIERRE C., 1986. J. Appl. Poly. Sci., 32, 4561-4572.
- GORING D.A.I., RAMIAH M.V., 1967. Cell. Chem. Technol., 1, 3, 277-285.
- GORING D.A.I., 1971. Polymer properties of lignin and derivatives, Chap. 17 dans Lignins de Sarkanen K.V. et Ludwig C.H., Ed. Sarkanen K.V. et Ludwig C.H., Wiley Interscience.
- GRIFFITHS P.R., FULLER M.P., 1978. Anal.Chem., 50, 13, 1906-1910.
- HATAKEYAMA H., HATEKEYAMA T., MAKANO J., 1974. Cellulose Chem. Technol., 8, 495.
- HATAKEYAMA T., NAKAMURA K., HATEKEYAMA H., 1982. Polymer, 23, 1801.
- HEMATI M., LAGUERIE G., 1987. The Chem. Engineering J., 35, 147-168.
- HERRERA A., SORIA S., DE ARAYA C.P., 1986. Holz als Roh und Werkstoff, 44, 357-360.
- HILLIS W.E., 1975. J. of the Institute of Wood Sci., 7, 2, 60-67.
- HILLIS W.E., ROZSA A.N., 1978. Holzforsh., 2, 68-73.
- HSU W.E., SCHWALD W., SCHWALD J., SHIELDS J.A., 1988. Wood Sci. Technol., 22, 281-289.
- IRVINE G.M., 1984. TAPPI J., 67, 5, 118-121.
- JANIN G., 1983. Thèse soutenue à l'UER et l'INP de Grenoble: Microtests papetiers, microcuisson, microclasseage, microraffinage. Mesure automatique de la longueur des fibres.
- JANIN G., 1987a. Ann. Sci. For., 44, 4, 455-472.
- JANIN G., MAZET J.F., DECARREAU J.F., HOFMANN P., 1987b. Influence de l'anatomie et de la structure des bois sur l'aspect et la couleur naturelle des produits forestiers-Particularités

des bois colorés artificiellement. 2^o colloque "Sciences et industries du bois", Nancy 22-24 avril 1987.

JANIN G. et al., 1990. Etude de l'évolution de la couleur du bois de coeur des chênes en fonction de l'âge et évaluation de leur contenu polyphénolique. Colloque "Sciences et Industries du bois" de Bordeaux.

JENKIN, 1976. J. Appl. Polym. Sci., 28, 1309-1320.

JOSELEAU J.P., 1980. Les Polymères végétaux. Ed. Bordas.

KAAR W.E., COOL L.G., MERRIMAN M.M., BRINK D.L., 1991a. J. Wood Chem. Technol., 11, 4, 447-463.

KAAR W.E., BRINK D.L., 1991b. J. Wood Chem. Technol., 11, 4, 463-465.

KANURY A., 1972. Combustion and Flame, 18, 75-83.

KANURY A., HOLUE D.J., 1981. J. Heat Transfert, 1045, 338.

KELLER R., 1983. Le matériau bois, propriétés, technologie, mise en oeuvre. Association pour la recherche sur le bois en Lorraine. Recueil des cours dispensés durant l'Ecole d'hiver sur le bois à Albe.

KISHI K., HARADA H. et SAIKI H., 1977. Bull. Kyoto Univ. Forests n° 49, 122-126.

KOLLMANN F., COTE W., 1984. Principles of wood science and technology, Vol1: Solid wood. Ed. Springer-Verlag.

KOSIKOVA B., KOSAKOVA L., JONIAK D., KOSIK M., 1978. Cell. Chem. Technol., 12, 657-663, 665-669.

KRISHMAN K., 1992. Digilab, Division of BioRad Laboratories Cambridge FTS/IR Note 40.

KUBELKA P., MUNK Z., 1931. Z. Tech. Phys., 12, 593.

KUBINSKY E., 1971. Holzforsch. und Holzverwertung, 23, 1.

KUO M.-L., McCLELLAND J.F., LUO S., CHIEN P.-L., WALKER R.D., HSE C.-Y., 1988. Wood and Fiber Science, 20, 1, 132-145.

LAI Y.Z., SARKANEN K.V., 1971. in Lignins. Ed. Sarkanen K.V. et Ludwig C.H., Wiley Interscience, 190.

LANGE et al., 1983. Holzforsch., 37, 63.

LAPIERRE C., MONTIES B., VASSAL-GONTHIER A. et DWORKIN A., 1984. Analyse enthalpique différentielle de lignines de pin et de peuplier entre 300 et 525K. Congrès de Bruxelles Calorimétrie et Analyse thermique, vol. XV.

LAPIERRE C., MONTIES B., GONTHIER A.V., DWORKIN A., 1986. J. Appl. Poly. Sci., 32, 4561-4572.

LARSSON S., NIKSCHE G.E., 1971. Acta Chem. Scand., 25, 647-662.

LEU J.C., 1975. Thèse - University of Oklahoma, Norman.

- LIPSKA A.E., PARKER W.J., 1966. J. Appl. Polym. Sci., 10, 1439-1453.
- MAA P.S., BAILIE R.C., 1973. Comb. Sci. Technol. 7, 257-269.
- MACLEAN J.D., 1941, cité par KOLLMANN F., COTE W, 1984, Principles of wood science and technology, Vol1: Solid wood, Ed. Springer-Verlag.
- MAEKAWA E., ICHIZAWA T., KOSHIJIMA T., 1989. J. Wood Chem. Technol., 4, 9, 549-567.
- MAZET J.F., 1988. Thèse soutenue à l'U.E.R. de Nancy: Couleur et qualité des placages de chêne et étude de leur comportement photochimique.
- MAZET J.F., JANIN G., 1990. Ann. Sci. For., 47, 255-268.
- MAZET J.F., NEPVEU G., 1991. Ann. Sci. For., 48, 87-100.
- Mc GINNIS G.D., 1973. Carbohydr. Res., 31, 183.
- METCHE M., GIRARDIN M., 1980. Les Polymères végétaux. Ed. Bordas.
- MICHELL A.J., 1988. Infrared study of inter-carbonization of spruce wood lignin. Submitted to Can. J. Spectroscopy.
- MICHELL A.J., 1991. J. Wood Chem. Technol., 11, 1, 33-40.
- MONTIES B., 1980. Les polymères végétaux. Ed. Bordas.
- NASSAR M.M., MacKAY G.D.M., 1984. Wood and Fiber Sci., 16, 3, 441-453.
- NECESANY V., 1966. Drev. Vysk. 11, 1-26.
- NELSON M.L., O'CONNOR R.T., 1964. J. Appl. Polym. Sci., 8, 1311.
- NEPVEU G., 1991. Document de la station de recherches sur la qualité des bois, CRF-INRA Champenoux. La variabilité du bois.
- NIMZ H.H., 1974. Angew. Chem. Int. Ed., 13, 313-321.
- NOLLER C.R., 1965. "Chemistry of organic compounds". 3rd Ed., Saunders, Philadelphia, 434.
- NORDIN, 1973, cité par FENGEL D., WEGENER G., 1983. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Ed. Walter de Gruyter.
- OBST J.R., 1983. Holzforsch., 37, 23-28.
- PANSHIN A.J., ZEEUW C., 1970. Text book of wood technology, vol. I, 3rd Ed. Mc Graw Hill Book Co..
- POLIQUE J., 1981. l'Ingénieur, 343, 7-13.
- PRESTON R.D., 1971. J. Microsc., 93, 7-13.
- PRESTON R.D., 1974. The physical biology of plant cell walls, Ed. Chapman and J. Hall.
- PUECH J.L., 1978. Thèse à l'UER de Toulouse: Viellissement des eaux de vie en futs de chêne.

- PUECH J.L., LEPOUTRE J.P., BAUMES R., BAYONOVE C., MOUTOUNET M., 1992. Congrès international sur les eaux-de-vie à Cognac en 1992: Influence du thermotraitement de quelques composants issus du bois de chêne dans les eaux-de-vie.
- ROBERTS A.F., 1970. Comb. and Flame, 14, 261-272.
- ROFFAEL E., SCHALLER K., 1971. Holz als Roh und Werkstoff, 29, 275-278.
- ROLAND J.C., 1980. Les polymères végétaux, Ed. Bordas.
- RUEL K., BARNOUD F. et GORING D.A.I., 1978. Wood Sci. Technol., 12, 287-291.
- SACHS J.B., KOLLMANN F.F.P., 1967. Wood Sci. Technol., 1, 14-25.
- SAKAKIBARA A., 1980. Wood Sci. Technol., 14, 89-100.
- SARKANEN K.V., LUDWIG C.H., 1971. Definition and nomenclature in Lignins, occurrence, formation, structure and réactions. Ed. Sarkanen K.V. et Ludwig C.H., Wiley-Interscience, 11-18.
- SCALBERT A., MONTIES B., JANIN G., 1989. J. Agricultural Food Chem., 37, 5, 1324-1329.
- SCHNEIDER M.H., ZHOU L., 1989. Wood Fiber Sci., 21, 1, 1-16.
- SCHULTZ T.P., Mc GINNIS G.D., BERTRAN M.S., 1985. J. Wood Chem. Technol., 5, 4, 543-557.
- SCHUNING A.G., JOHANSSON G., 1965. Svensk Papperstidning, 68, 607.
- SEGAL L., CREELY J.J., MARTIN A.E., CONRAD M., 1959. Text. Res. J., 29, 786.
- SERGEJEVA V.N., MILJUTINA S.V., 1960. Trud. Inst. Lesohoz. Probl. Riga n° 21, 101-106.
- SHAFIZADEH F., Mc GINNIS G.D., 1971. J. Am. Chem. Soc., 93, 273
- SHAFIZADEH F., 1976. Thermal uses and properties of carbohydrates and lignins, Ed. Academic Press.
- SHAFIZADEH F., BRADBURY A.G.W., 1979. J. Appl. Polym. Sci., 23, 1431.
- SHAKHZADYAN E.A., KVACHEV Y.P., PAPKOV V.S., 1992. Poly. Sci., 34, 9, 731-737.
- SHIMIZU K., TERATANI F., HASHI M., MUZAZAKI K., 1972. Mokuzai Gakkaishi 17, 456-463.
- SIAU J.F., 1971. Flow in wood. Ed. Syracuse Univ. Press.
- SKAAR C., 1958. Forest Prod. J., 8, 352-357.
- SKAAR C., 1984. Wood water relationship, cité par ROWELL R.M. "the chemistry of solid wood", 127-172, congrès Am. Chem. Soc. Washington.
- SKAAR C., 1988. Wood water relationships, Ed. Springer-Verlag.
- SJÖSTRÖM E., 1981. Wood Chemistry. Ed. Academic Press.

SPURR A.R., 1969. J. Ultrastructure Res., 26, 31-43.

STAMM A.J., BURR H.K., KLINE A.A., 1946. Ind. Engng. Chem., 38, 6, 631-634.

STAMM A.J., 1964. Wood and Cellulose Sci. - Ed. Ronald Press.

SWAN B., 1965. Svensk Papperstidning, 22.

TAKAHASHI N., KOSHIJIMA T., 1988a. Wood Sci. Technol., 22, 231-241.

TAKAHASHI N., KOSHIJIMA T., 1988b. Wood Sci. Technol., 22, 177-189.

TANG W.K., EICKNER H.W., 1968, cité par LAPIERRE C., 1986, J. Appl. Poly. Sci., 32, 4561-4572.

TANIGUCHI T., NAKATO K., 1966. Bull. Kyoto Univ. For. Nov., 38, 192-199.

TRAN D.Q., RAI C., 1978. Fuel, 57, 293-298.

VAN KREVELEN D.W. et al., 1951. Fuel, 20, 253.

VOVELLE C., MELLOOTTE H., DELFAU J.L., 1986. J. de Chimie Physique, 3, 191-196.

WARD J.C., 1986. Wood Fiber Sci., 18, 2, 288-307.

WARDROP A.B., 1964. The structure and formation of the cell wall in xylem. In : M.H. Zimmerman - Formation of wood in Forest Trees, Ed. Academic Press, 87-134.

WATANABE T., OHNISHI J., YAMASAKI Y., KAIZU S., KOSHIJIMA T., 1989. Agric. Biol. Chem., 53, 8, 2233-2252.

WAYMAN M., CHUA M.G.S., 1979. Can. J. Chem. 57, 2599.

WHITE H.A., ARBOR A., 1944. Process for the partial pyrolysis of wood and product of the same Patent 2, 360, 604, US Patent Office.

WHITING P., DAVIS B.D., SAINT-GERMAIN F.G.T. et GÖRING D.A.I., 1981. J. Wood Chem. Technol., 1, 29-42.

WOZNIAK E., 1982. Thèse à l'U.E.R. de Haute-Alsace: Evolution de la texture poreuse du bois de hêtre au cours de sa pyrolyse.

YANG J.M., GÖRING D.A.I., 1978. Pulp and Paper Can., 79, T2-T5.

YASUDA S., OTA K., 1987. Holzforsch., 41, 59.

ANNEXES

ANNEXE II.A. : ECHANTILLONNAGE

II.A.1. Prise des échantillons dans l'arbre

Les bois découpés avaient séché deux à trois ans avant les essais.

II.A.1.1. Hêtre (*Fagus sylvatica*)

L'arbre, en provenance de Chateldon (63), avait 50 ans lors de son abattage. Le diamètre de l'arbre est de 330 mm. Les échantillons sont prélevés dans la partie B de dimension 150 x 40 mm (Fig. II.A.1.).

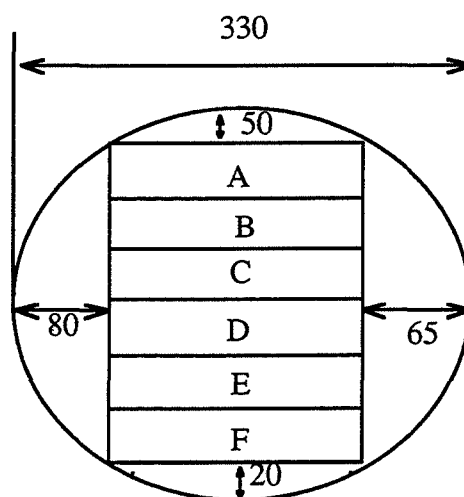


Fig. II.A.1. Découpe de l'arbre de hêtre

II.A.1.2. Peuplier (*Populus x Euramericana* C.V. "I214")

L'arbre provient de l'Allier et avait 46 ans d'âge lors de sa coupe. La découpe a été faite à 8 m du pied. Le diamètre de l'arbre était de 600 mm. Les échantillons ont été pris dans la partie B de dimension 150 x 40 mm² (Fig. II.A.2.).

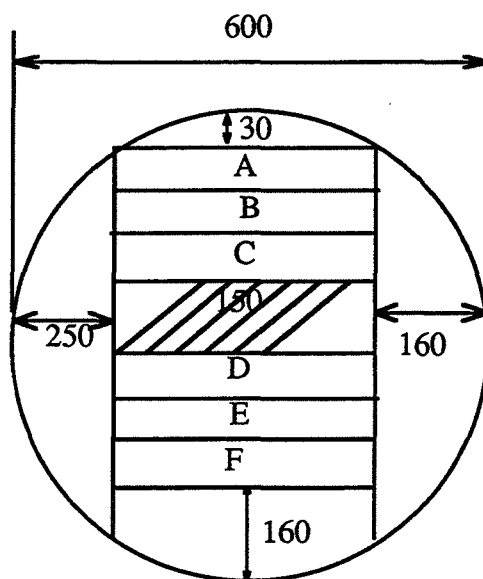


Fig. II.A.2. Découpe de l'arbre de peuplier

Un morceau de $150 \times 150 \text{ mm}^2$ a été prélevé au centre de l'arbre

II.A.1.3. Pin (*Pinus sylvestris*)

L'arbre de 27 ans d'âge, provient de la plaine du Forez (42). La découpe a été faite à la base de l'arbre. Le diamètre de l'arbre était de 280 mm. Les échantillons sont prélevés dans la partie B de dimension $150 \times 40 \text{ mm}^2$ (Fig. II.A.3.).

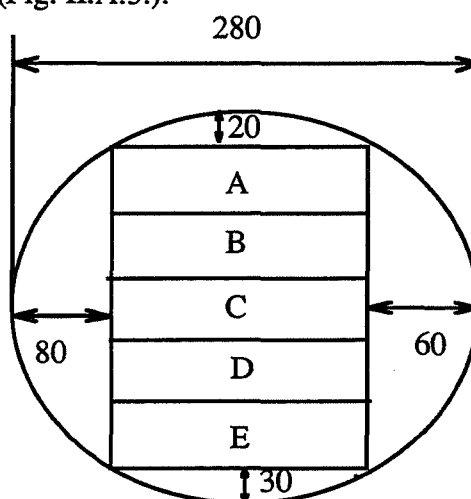


Fig. II.A.3. Découpe de l'arbre de pin

II.A.1.4. Douglas (*Pseudotsuga menziesii*)

L'arbre d'un diamètre de 250 mm provient de Saint-Alban (42) et avait 34 ans d'âge lors de sa coupe. La découpe a été faite à 8 m du pied. L'arbre présente de gros accroissements. Les échantillons sont prélevés dans la partie B de dimension 150 x 40 mm² (Fig. II.A.4.).

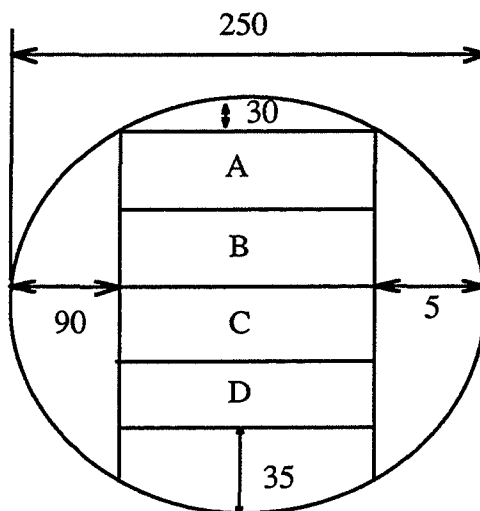


Fig. II.A.4. Découpe de l'arbre de Douglas

II.A.2. Méthode d'obtention de l'holocellulose

Le montage comporte une fiole à vide, reliée à une trompe à vide lors des étapes de succion, surmontée d'un creuset (porosité 2) contenant le bois. L'ensemble est surmonté d'un entonnoir inversé dont l'embout est relié à l'arrivée de chlore.

Les sciures utilisées ont une granulométrie comprise entre 210 et 310 microns.

2 g de sciures de bois extraites au mélange éthanol-benzène (v/v : 1/2) pendant 24 heures (Norme ASTM 1107-56) de masse sèche connue sont humectés avec de l'eau distillée froide à 10°C. L'excès est enlevé par succion.

- Chloration de l'échantillon

Passer le gaz dans l'entonnoir pendant 3 min.

Arrêter le gaz, remuer la poudre et rechlorer 3 min (répéter 2 fois).

- Addition d'alcool

Additionner l'éthanol 95 % pendant 1 min puis enlever par succion.

Casser le vide et additionner un mélange chaud d'éthanol-monoéthanolamine (v/v : 97/3) jusqu'à recouvrir le bois et mélanger. Laisser 2 min puis enlever par succion. Recommencer une fois.

Laver à l'alcool à 95 % 2 fois et 2 fois à l'eau froide.

Enlever l'excès d'eau par succion.

- Répéter la chloration et le traitement jusqu'à l'obtention d'un résidu blanc.

- Laver à l'alcool pour avoir un résidu neutre. Puis laver à l'éther pour sécher. Sécher à l'air puis à l'étuve. Le pourcentage d'holocellulose est:

$$\text{Holocellulose (\%)} = (W_2/W_1) \times 100 \quad (A1)$$

W_2 = poids de l'holocellulose séchée

W_1 = poids du bois originel sec.

II.A.3. Méthode d'obtention de la cellulose

- Mettre 2 g d'holocellulose dans un bécher avec un couvercle de 250 ml.

- Mesurer 25 ml de NaOH (17,5 %) et maintenir à 20°C :

- Additionner 10 ml de la solution à l'holocellulose (maintenir l'ensemble à 20°C). Remuer.

- Après 2 min, presser et agiter jusqu'à séparer les particules les unes des autres.

- Après 5 mn, ajouter 5 ml de la solution de NaOH, répéter 2 fois à 5 mn d'intervalle. Cette fois, laisser le mélange à 20°C pendant 30 min.

- Ajouter 33 ml d'eau distillée à 20°C au mélange de NaOH à 17,5% (NaOH 8,3 %), bien mélanger le contenu du bécher et laisser 1 h à 20°C.

- Filtrer l'ensemble sur un creuset pesé préalablement. La cellulose β est alors obtenue.

- Verser 15 ml d'acide acétique (10 %) à température ambiante dans le creuset et aspirer sur trompe à vide mais lorsque la cellulose est juste recouverte par l'acide, libérer la succion. Laisser agir 3 min puis réappliquer la succion.

- Remplir le creuset puis réappliquer la succion.

- Remplir le creuset à ras-bord avec de l'eau distillée à 20°C puis égoutter. Répéter le lavage jusqu'à ce que la cellulose ne soit plus acide.

- Faire un dernier rinçage de la cellulose α avec 250 ml d'eau distillée.

- Faire sécher le creuset et peser.

Le pourcentage d' α -cellulose est:

$$\alpha\text{-cellulose (\%)} = (W_2/W_1) \times 100 \quad (\text{A2})$$

W_2 = poids de l' α -cellulose séchée

W_1 = poids du bois originel sec.

II.A.4. Méthode d'obtention de la lignine dioxane

- Extraction

Les sciures de bois de hêtre ont une granulométrie inférieure à 500 microns. Elles sont extraites au mélange éthanol-benzène (Norme ASTM 1107-56) pendant 24 h puis avec 300 ml d'eau pendant 24 heures (2 g par 2 g).

- Lignine-dioxane

La présence d'acide est nécessaire à la réaction de solvolysé. L'acide chlorhydrique est utilisé et dans la plupart des cas, la concentration en acide est de 0,2N (0,7 %) [ADLER 59].

Dans une fiole de 100 ml, 1,658 ml d'HCl fumant est introduit puis nous complétons au trait de jauge avec un mélange dioxane-eau (v/v = 9/1).

Environ 10 g de sciures sont extraites sous reflux pendant 4 heures [ADLER 59] avec 100 ml de solvant [PUECH 78]. Quatre heures conviennent pour obtenir un maximum de rendement au niveau des cétones de la série guaïacyle (pin) et de même pour la série syringyle (peuplier) [LAPIERRE 86]. Au delà de 6 heures de réaction, les rendements chutent et de nombreux produits de dégradation sont formés.

Les sciures extraites sont filtrées sur creuset (porosité 4). Le filtrat est neutralisé avec une solution de bicarbonate de sodium à pH = 7 car la lignine ne peut pas être précipitée en phase acide.

Le filtrat est concentré à l'évaporateur rotatif à 50°C pendant 1/4 heure. Ensuite, nous introduisons environ 10 fois le volume restant en eau ; la lignine précipite alors.

Le précipité est introduit dans une cartouche en alundun puis filtré sur trompe à vide. La cartouche avec le précipité sont introduits dans un soxhlet pour une extraction à l'éther (200 ml) pendant 48 heures après un lavage avec 80 ml d'eau chaude.

Le précipité est séché puis pesé. Le pourcentage de lignine dioxane est:

$$\text{Lignine dioxane (\%)} = (W_2/W_1) \times 100 \quad (\text{A3})$$

W_2 = masse de précipité sec

W_1 = masse de bois sec non extrait.

ANNEXE II.B. : CALORIMETRIE ET THERMOGRAVIMETRIE DIFFERENTIELLES

II.B.1. La calorimétrie différentielle

Le système d'Analyse Thermique Différentielle classique, qui mesure une différence de température entre un échantillon et une référence (souvent l'air), n'est plus utilisé et est remplacé par la calorimétrie différentielle (D.S.C.), qui mesure une différence de flux de chaleur.

$$dQ/dt = (C_e - C_r)dT/dt \quad (A4)$$

Q : chaleur, T : température, t : temps

C_e : chaleur spécifique de l'échantillon

C_r : chaleur spécifique de la référence

Actuellement, on mesure la différence de flux de chaleur entre la référence et l'échantillon. Un fluxmètre est placé sous la plaque support qui sert d'échangeur thermique entre le four et la cellule et ceci pour la référence comme pour l'échantillon.

Les courbes obtenues sont dynamiques si l'on travaille en programmation de température; Les vitesses de montée en température peuvent varier dans de grandes proportions mais doivent être adaptées à l'étude. Pour des mesures précises d'enthalpie, il est nécessaire de travailler à vitesse lente (2 à 5°C/min) pour un bon équilibre thermique au sein de l'échantillon.

On montre que : $Q = R * A \quad (A5)$

A : aire sous le pic

Q : énergie totale mise en jeu pour la transformation; c'est l'enthalpie à pression constante.

R : constante

Les phénomènes subis par le matériau sont de deux natures :

- les transformations du premier ordre caractérisées par un changement de structure qui se traduit par une variation de l'enthalpie ou du volume spécifique (discontinuité des dérivés du premier ordre de l'énergie libre G). Il existe une chaleur latente de changements de phase. les phénomènes thermiques se traduisent par des pics exothermiques (cristallisation ...) ou endothermiques (fusion ...).

- Les transformations du deuxième ordre représentant une discontinuité de la dérivée du deuxième ordre de l'énergie libre G. Ceci se traduit par un changement de pente de la courbe du

flux de chaleur (variation de la chaleur spécifique). La transition vitreuse correspond à une variation réversible de la chaleur spécifique du matériau.

La D.S.C. nous permet d'étudier les phénomènes thermiques mais lorsque nous ne connaissons pas le matériau, il est nécessaire d'utiliser d'autres méthodes comme la thermogravimétrie pour déterminer précisément ces phénomènes.

II.B.2. La thermogravimétrie

Elle permet de suivre la variation de masse (Δm) d'un matériau soumis à un programme thermique. Trois types d'analyses sont pratiqués :

- en isotherme : Δm en fonction du temps à température constante. C'est la technique la plus aisée pour étudier les cinétiques d'une réaction.
- en dynamique : Δm en fonction de la température (programmation lente de la température).
- en quasi-statique : la vitesse de décomposition est constante. Cette méthode est rarement utilisée.

Ces variations de masse sont dues à des réactions chimiques liées à la température, l'atmosphère, la pression (réduite ou surpression), champs magnétique, irradiation ...

Dans tous les cas, nous enregistrons une variation de masse en fonction du temps et/ou de la température sous atmosphère contrôlée.

Les pertes de masse correspondent à un changement chimique stoechiométrique ou non d'un ou plusieurs constituants : déshydratation, condensation, dégradation ...

Dans le cas où les phénomènes observés ne sont pas connus, il est nécessaire d'analyser les matières dégagées et de suivre les transformations subies par le matériau. Le couplage de la thermobalance avec une chromatographie en phase gazeuse ou un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier ou un spectromètre de masse permet l'analyse en ligne des matières volatiles.

II.B.3. Appareil "Sétaram" TG-DSC 111

L'association de la calorimétrie et de la thermogravimétrie sur un même échantillon permet le contrôle simultané des transferts de chaleur et de matière.

L'ensemble d'analyse DSC 111 est modulaire. Selon les nécessités expérimentales il met en oeuvre :

- soit un calorimètre seul DSC-111.
- soit un couplage calorimétrie-thermogravimétrie : TG-DSC 111 applicable aux systèmes réactionnels mettant en oeuvre une phase gazeuse (Fig. II.B.1.).

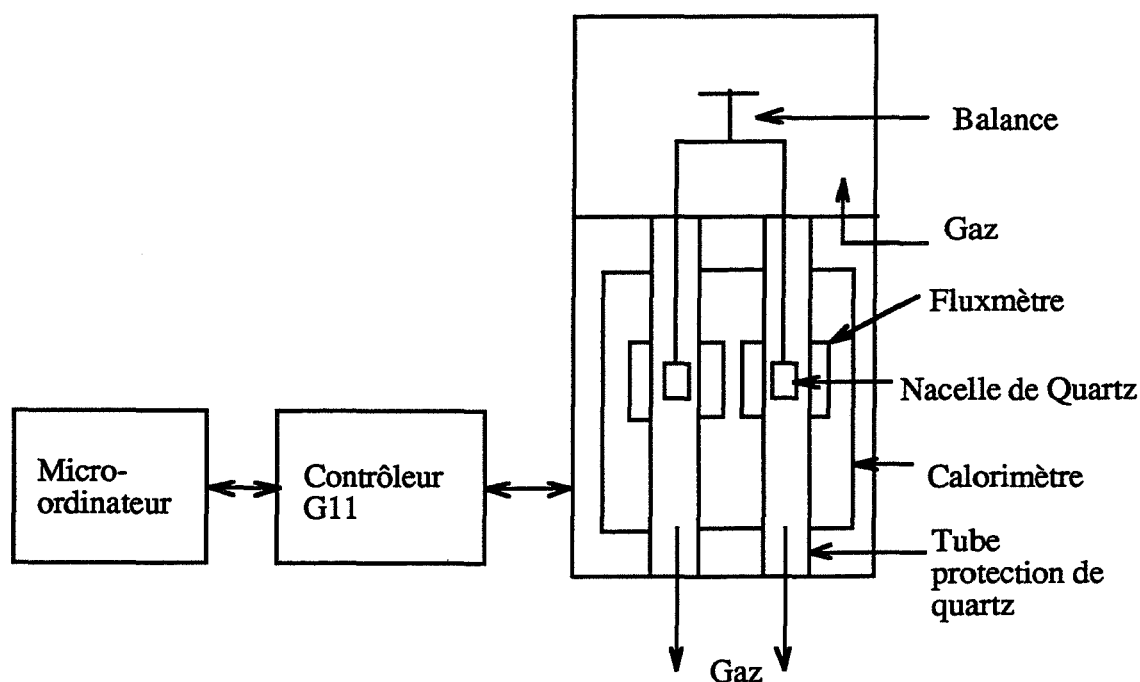


Fig. II.B.1. : Schéma de montage de la thermobalance couplée au calorimètre (TG-DSC 111)

Le TG-DSC 111 est piloté par un contrôleur G11 (programmation et régulation du four, contrôle des circuits de balayage gazeux, acquisition et digitalisation des signaux température et flux thermique en provenance du capteur ...). Le G11 est couplé à un microordinateur donnant une efficacité accrue.

La gamme de température s'étend de - 123 à 827°C ($\pm 0,1^\circ\text{C}$)

La programmation de température est possible de 0,01 à 30°C/min

La balance dont la gamme va de 0,1 à 400 mg est limitée à 1 μg en variation de masse détectable.

Le signal calorimétrique a une précision de 1°C/g. La limite de détection est de 1,2 $\mu\text{cal/s}$ en isotherme et 3,5 $\mu\text{cal/s}$ en programmation de température.

II.B.4. Montage pour la mise sous pression de vapeur d'eau

La vapeur d'eau est obtenue par le principe du point froid (Fig. II.B.2).

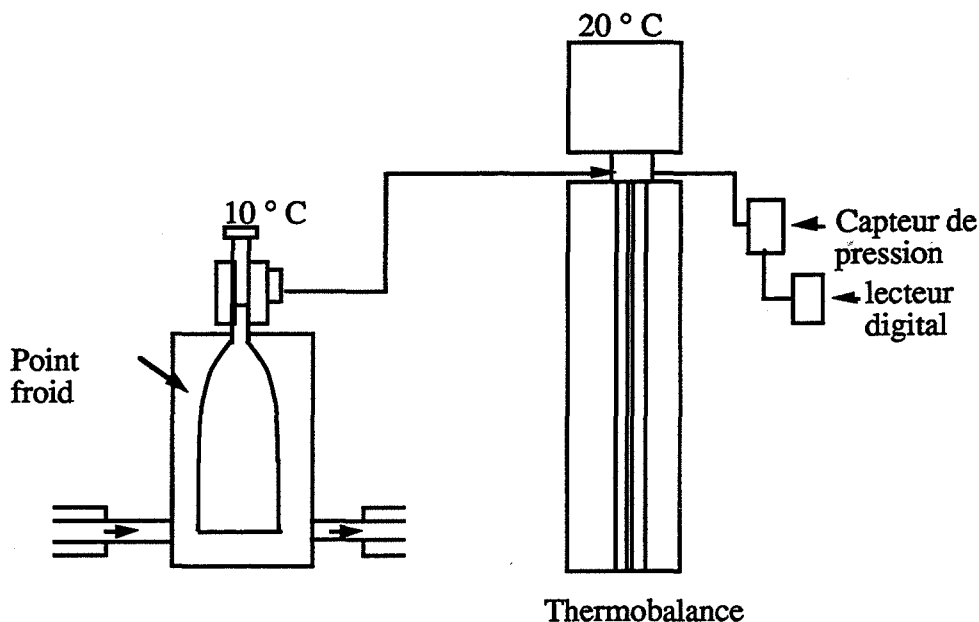


Fig. II.B.3. : Schéma du montage pour des essais sous pression de vapeur d'eau

Le TG-DSC 111 est maintenu à 20°C. Il ne faut surtout pas que l'eau se condense.

Au préalable, nous faisons un vide à 0 torr dans le système TG-DSC 111. Toutes les vannes sont fermées, seule la vanne de purge est ouverte.

Le bain de glycérol (point froid) est maintenu à 10°C, ce qui correspond à une pression de vapeur d'eau de 9,2 torr. Pour avoir 17 torr, le bain est à 19°C.

Nous ouvrons progressivement la vanne du point froid et la pression remonte alors dans le TG-DSC 111, bien que nous continuons à faire le vide (1/4 h à 1/2 h au total). Quand tout est stabilisé, nous fermons toutes les vannes pour être en équilibre. Puis, nous pouvons commencer la montée en température pour l'expérimentation.

II.B.5. Montage pour les essais sous pression

Pour ce montage, nous n'utilisons que le calorimètre qui est disposé en position horizontale, deux creusets bitubes étanches à pression contrôlée ("Sétaram") et un panneau "contrôle de l'atmosphère haute pression" ("Sétaram") (Fig. II.B.3).

Le panneau permet de maintenir les creusets bitubes à une pression imposée fixe pendant la durée de l'expérience (pression à 100 bars). Le creuset est relié à un volume de 5 l maintenu à la pression expérimentale qui sert de volume d'expansion, de sorte que la pression des creusets reste constante. Les creusets (référence et échantillon) ont deux tubes, l'un relié à une bouteille d'azote, l'autre à une perte de charge afin de faire un balayage de gaz et de ne pas laisser les gaz de réaction dans le creuset.

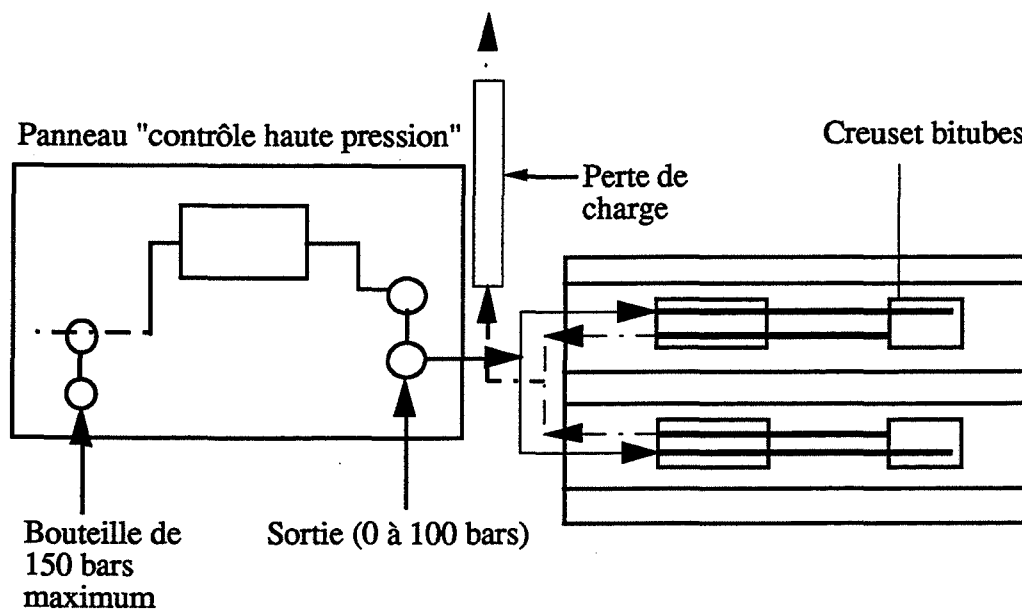


Fig. II.B.3. Schéma du montage pour des essais en calorimètre sous pression

ANNEXE II.C. : CINETIQUE DE LA DEGRADATION DU BOIS

II.C.1. Techniques pour déterminer les paramètres cinétiques

La loi cinétique utilisée est:

$$d\alpha/dt = k_0(1-\alpha)^n \exp (- E/RT) \quad (A6)$$

α : degré d'avancement

E : énergie d'activation

k_0 : constante de vitesse

R : constante des gaz parfaits

n : ordre de la réaction

T : température, t : temps

Les paramètres cinétiques peuvent être déterminés à l'aide de cinq méthodes que nous présentons ci-dessous: Freeman et Carroll, point maximum, rapports, Coats-Redfern et Broïdo.

II.C.1.1. Méthode de Freeman et Carroll

II.C.1.1.a. A partir de la perte de masse

En prenant le logarithme de l'équation (A6) et en différenciant, nous obtenons l'expression suivante :

$$\underbrace{\frac{d \ln(d\alpha / dt)}{d \ln(1 - \alpha)}}_Y = n - \frac{E}{R} \underbrace{\frac{d(1/T)}{d \ln(1 - \alpha)}}_X \quad (A7)$$

α : facteur de conversion

n : ordre réaction

E : énergie d'activation

R : constante des gaz parfaits

T : température, t : temps

En traçant Y en fonction de X, l'ordonnée à l'origine permet d'obtenir n et la pente, l'énergie d'activation.

II.C.1.1.b. A partir du flux de chaleur

A partir de l'équation:

$$\ln(dH_i / dt) = \ln Q_t + \ln k_0 - (E / RT) + n \ln(1 - Q(T) / Q_t) \quad (A8)$$

il vient:

$$\left[\frac{\Delta(\ln(\frac{1}{Q_t} \frac{dH_i}{dt}))}{\Delta(\ln(1 - \frac{Q(T)}{Q_t}))} \right] = n - \frac{E}{R} \left[\frac{\Delta(1/T)}{\Delta(\ln(1 - \frac{Q(T)}{Q_t}))} \right] \quad (A9)$$

Q : chaleur

H_i : enthalpie

E : énergie d'activation

R : constante des gaz parfaits

n : ordre de la réaction

T : température, t : temps

L'exploitation de la relation (A9) s'opère en considérant sur le thermogramme deux températures T_i et T_{i+1}. En retenant les paramètres donnés sur la figure II.C.1.:

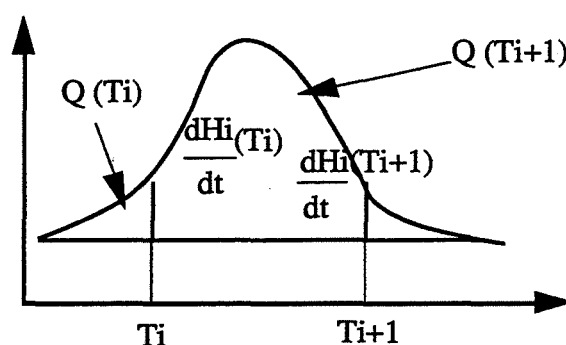


Fig. II.C.1. : Paramètres de la courbe D.S.C. utilisés pour la méthode de Freeman et Carroll

L'équation (A9) s'écrit alors :

$$\underbrace{\frac{[\ln(\frac{dH_i}{dt}(T_{i+1})) - \ln(\frac{dH_i}{dt}(T_i))]}{[\ln(Q_t - Q(T_{i+1})) - \ln(Q_t - Q(T_i))]}]}_Y = n - \frac{E}{R} \underbrace{\frac{[(T_i) - (T_{i+1})]}{[\ln(Q_t - Q(T_{i+1})) - \ln(Q_t - Q(T_i))](T_i)(T_{i+1})]}]}_X \quad (A10)$$

Q : chaleur

H_i : enthalpie

E : énergie d'activation

n : ordre de la réaction

T : température, t : temps

R : constante des gaz parfaits

En reportant Y en fonction de X, nous obtenons Y une droite dont la pente est égale à $-E/R$ et dont l'ordonnée à l'origine permet de déterminer l'ordre n de la réaction. Il convient ensuite de reporter les valeurs obtenues pour E et n dans (A9) à différentes températures T, pour retrouver la valeur de k_0 .

II.C.1.2. Méthode du point maximum

A partir de l'équation (A6), la relation suivante est obtenue pour les valeurs des paramètres correspondant au maximum de vitesse de conversion.

$$E = n \frac{RT_m^2}{(1-\alpha_m)} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_m \quad (A11)$$

E : énergie d'activation

R : constante des gaz parfaits

T_m , α_m et $(d\alpha/dT)_m$ représentent respectivement la température, le facteur de conversion et la dérivée de ce dernier au point où la vitesse de conversion est maximum.

L'ordre n peut être calculé par : $n = (1-\alpha_m)^{(1-n)}$ si $n \neq 1$.

II.C.1.3. Méthode des rapports

Si l'équation (A6) est écrite pour deux valeurs de la température T_i et T_j , nous obtenons l'expression suivante:

$$\ln \left(\frac{(-\frac{d\alpha}{dT})_j}{(-\frac{d\alpha}{dT})_i} \right) = n \ln \frac{(1-\alpha_j)}{(1-\alpha_i)} + \frac{E}{R} \frac{(T_j - T_i)}{T_i T_j} \quad (A12)$$

où, i et j représentent les quantités qui ont été mesurées aux températures T_i et T_j .

α : facteur de conversion

n : ordre réaction

E : énergie d'activation

R : constante des gaz parfaits

II.1.4. Méthode de Coats-Redfern

L'équation (A6) peut être intégrée directement. Utilisant une approximation pour l'intégrale du terme exponentiel, plusieurs expressions peuvent être dérivées. Celle de Coats et Redfern est :

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad \text{si } n=1 \quad (\text{A13})$$

α : facteur de conversion

E : énergie d'activation

R : constante des gaz parfaits

T : température

A : constante

II.1.5. Méthode de Broïdo

Utilisant une hypothèse différente pour résoudre l'équation (A6), Broïdo écrit l'équation suivante :

$$\ln\left[\ln\frac{1}{1-\alpha}\right] = -\frac{E}{RT} + \text{constante} \quad (\text{A14})$$

α : facteur de conversion

E : énergie d'activation

R : constante des gaz parfaits

T : température

ANNEXE III.A. : LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE

La spectrométrie de masse possède une grande vitesse d'analyse et permet de suivre quasi instantanément l'évolution des gaz issus d'une réaction qualitativement et quantitativement (si un étalonnage est réalisé).

III.A.1. Montages expérimentaux.

Pour nos études sur les dégagements gazeux au cours de la pyrolyse à basse température du bois et de ses composés, deux spectromètres ont été utilisés : l'un de marque "Balzer" pour les bois et holocelluloses (Fig. III.A.1.1.), l'autre "Leybold-Heraeus" pour les hémicelluloses (Fig. III.A.1.2.). Les montages expérimentaux dans lesquels ils sont utilisés sont décrits ci-dessous.

III.A.1.1. Couplage thermobalance - spectromètre de masse

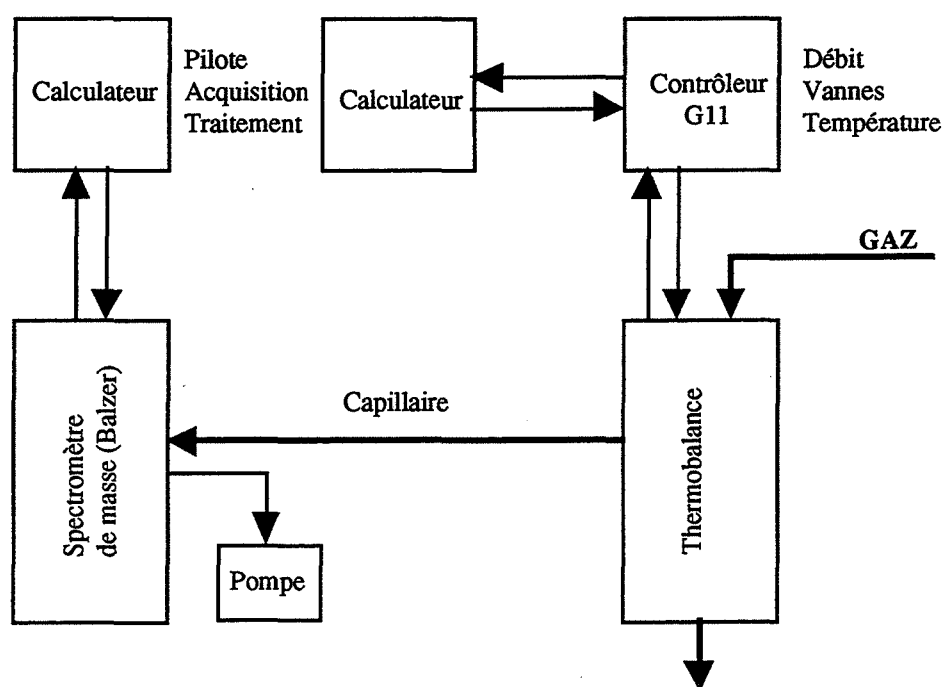


Fig. III.A.1.1.: Schéma expérimental du couplage thermobalance - spectromètre de masse.

L'échantillon est placé dans un creuset en alumine, lui-même suspendu dans la cellule analyse, alors qu'un creuset vide se trouve dans la cellule référence de la thermobalance TAG 24 Sétaram. Ces cellules peuvent être chauffées de l'ambiance à 1700°C avec une vitesse de montée en température pouvant varier de 2 à 50 °C/min sous balayage de gaz.

La thermobalance est connectée au niveau des creusets avec l'enceinte du spectromètre par un tube capillaire chauffé à 200°C.

Le spectromètre de masse "Balzer" (gamme 0-200 u.m.a. unité de masse atomique) possède un filtre quadripolaire et un détecteur à multiplicateur d'électron secondaire. De 1 à 15 pics de masse peuvent être sélectionnés. La fréquence d'acquisition est de 50 ms lors de nos essais. L'ensemble du spectromètre de masse fonctionne sous un vide de 8.10^{-6} mbar.

III.A.1.2. Couplage réacteur - spectromètre de masse

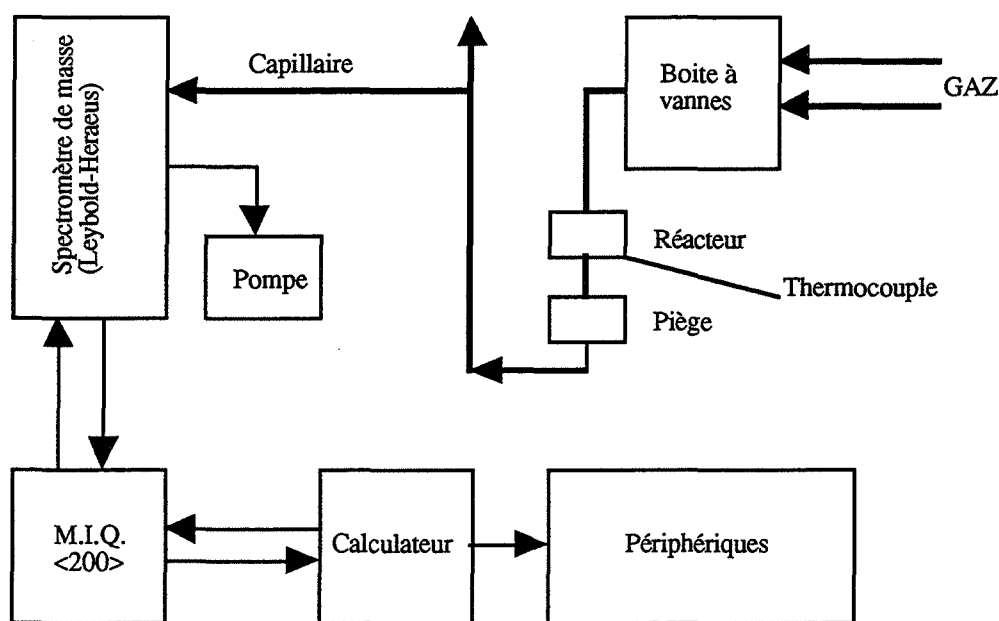


Fig.III.A.1.2.: Schéma expérimental du couplage réacteur - spectromètre

Le réacteur en verre est un tube en "U" dans lequel est placé l'échantillon à étudier et un bouchon de laine de quartz pour éviter que la poudre soit entraînée par le flux gazeux (la boîte à gaz est maintenue à 100°C afin d'éviter les condensations). Un piège maintenu à 0°C est placé en aval pour éviter que les goudrons ne polluent le capillaire. Le réacteur est placé dans un four contrôlé par un système de programmation-régulation électronique qui permet d'atteindre une température de 1000 °C avec des vitesses de montée en température linéaire entre 1°C/min et 5°C/s. La température de l'échantillon est mesurée par un thermocouple placé à l'extérieur du réacteur, sur

la paroi en verre du tube en "U". Le réacteur est relié au spectromètre de masse par un capillaire chauffé à 200°C. Ce dernier de type quadripolaire de la société "Leybold-Heraeus" est équipé d'un sélecteur de pics permettant de mesurer les intensités de 1 à 10 pics de masse dans la gamme 0-200 u.m.a.. Un système d'acquisition permet l'enregistrement des données à la fréquence maximum de 1 pic tout les 70 ms. Ceci permet de suivre en continu l'évolution des gaz (conditions expérimentales : tous les 4,096 s). L'ensemble du spectromètre de masse fonctionne sous un vide de 10^{-6} torr, assuré par deux pompes : une pompe à palettes pour le vide primaire, et une pompe à diffusion d'huile pour le vide secondaire.

Il est important de rappeler le principe de fonctionnement du spectromètre de masse.

III.A.2. Spectromètre de masse.

Quatre éléments principaux constituent le spectromètre de masse: le système d'introduction des échantillons, la source d'ions, la séparation des ions et le détecteur (Fig. III.A.1.3.).

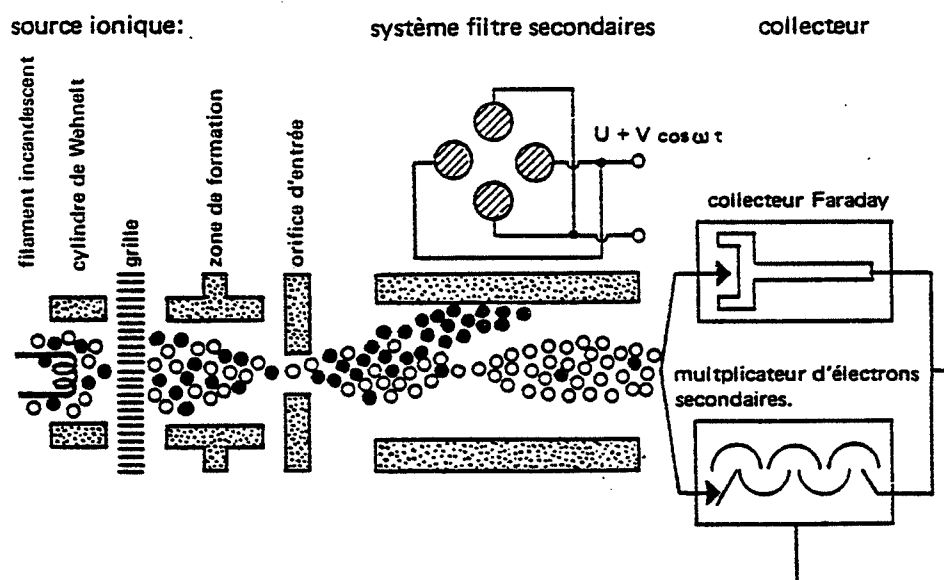


Fig. III.A.2.1. : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse

III.A.2.1. Le système d'introduction

Il a pour objectif de passer de la pression du mélange gazeux à la sortie du réacteur ($P = 1$ atm) à la pression de la source d'ion ($P = 10^{-6}$ torr). Pour cela, une fraction du mélange est prélevée de manière continue à la sortie du réacteur à l'aide d'un tube capillaire relié à une pompe à palettes. Celle-ci pénètre dans la source par un bouchon poreux.

III.A.2.2. La source d'ions

La source ionique a pour rôle d'ioniser les molécules de gaz puis de les accélérer et de les focaliser dans une direction bien définie appelée "axe optique du spectromètre".

Le principe de la production des ions le plus souvent adopté en spectrométrie de masse est le bombardement électronique. Une cathode chaude constituée d'un filament de rhénium émet des électrons qui sont propulsés dans la chambre d'ionisation avec une énergie voisine de 100eV. Sous de tels chocs électroniques, les molécules gazeuses se divisent et s'ionisent.

Le spectre de masse d'une molécule (AB_2) est donc composé de l'ensemble des pics dus aux ions parents (AB_2^+), des fragments (A^+ , B_2^+ , B^+ , AB^+) et multiplesment chargés (AB^{++} , A^{++} , B^{++} , ...) issus des impacts avec les électrons primaires. Ce phénomène est à l'origine de la difficulté d'interprétation des spectres de masse, difficulté qui croît très rapidement avec la complexité de la molécule analysée. Le degré de fragmentation et d'ionisation d'une molécule gazeuse est fonction de nombreux paramètres.

Certaines constantes de l'appareil intervenant dans ce phénomène, il est indispensable, même pour les molécules simples, d'effectuer un étalonnage du spectromètre dans des conditions aussi proches que possible des conditions d'analyse.

III.A.2.3. La séparation des ions

Les dispositifs de séparation sont basés sur les lois de l'électromagnétisme qui régissent la trajectoire d'une particule chargée dans un champ magnétique et/ou électrique. On distinguera ainsi trois grands types de spectromètres :

- les spectromètres à simple focalisation où seul un champ magnétique dévie plus ou moins les ions selon leur charge et leur masse,
- les spectromètres à déviation cycloïdale (ou à double focalisation parfaite) où les ions sont soumis à l'action simultanée d'un champ électrique constant et d'un champ magnétique,

- les spectromètres quadripolaires où la séparation des ions est assurée par l'action conjuguée d'un champ électrique constant et d'un champ électrique haute fréquence. C'est ce dernier type d'appareil que nous avons utilisé.

Le filtre quadripolaire est le plus récent des dispositifs de séparation des ions. Il est constitué de quatre électrodes hyperboliques, portées deux à deux à des potentiels opposés (tension continue + tension alternative). Tous les ions qui n'accomplissent pas d'oscillations stables autour de l'axe du système sont refoulés par une tension variable $U + V \sin \omega t$ ou $-U - V \sin \omega t$ appliquée à l'une ou l'autre partie d'électrode hyperbolique. Le balayage des masses est obtenu en faisant varier U et V simultanément. Pour une valeur donnée de (U, V) seuls les ions ayant un rapport masse/charge égal à la valeur m/q correspondant à (U, V) peuvent passer par le système séparateur et parvenir au collecteur.

La résolution des filtres quadripolaires utilisés est égale à une perte de masse.

III.A.2.4. La détection des ions

Les ions séparés sont détectés électriquement. Les méthodes de détection se distinguent par les exigences concernant la sensibilité et la vitesse.

Dans le cas le plus simple, qui est aussi le moins affecté d'erreurs systématiques, les ions arrivent sur un collecteur où ils se déchargent : c'est le détecteur à cage de Faraday. Le courant résultant est transformé en un signal proportionnel par un convertisseur courant-tension, amplifié et mesuré. C'est le détecteur utilisé pour le spectromètre "Leybold Heraeus".

Si les courants ioniques sont très faibles ou si les processus sont rapides, on utilise un amplificateur multiplicateur d'électrons secondaires (MES) supplémentaire. Ce détecteur est environ 100 fois plus sensible que le collecteur de Faraday.

III.A.3. Obtention des principaux pics du spectre de masse des gaz étudiés

Les principaux gaz analysés au cours des études de pyrolyse ménagée sont : le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'eau, le méthanol, l'acide formique et l'acide acétique. Le spectre de masse d'une molécule est composé de plusieurs pics dus aux ions parents, aux fragments... Ils sont répertoriés pour les gaz détectés.

Le passage molécule - ion moléculaire s'effectue par la perte d'un électron liant ou non liant : l'ion moléculaire est un ion radical noté $+\cdot$, alors que les ions positifs et les radicaux libres sont désignés respectivement par $+$ et \cdot .

Le monoxyde de carbone

Les principaux pics sont à m/e= :	28	16	12
	CO $+\cdot$	O $+$	C $+$
	100%	2%	5%

Le dioxyde de carbone

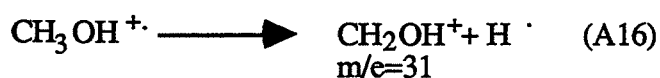
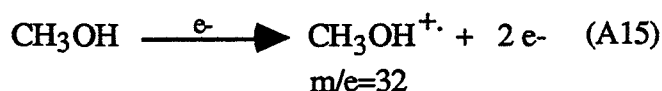
Les principaux pics sont à m/e= :	44	28	22	16	12
	CO $_2+\cdot$	CO $+\cdot$	CO $_2^{++\cdot}$	O $+$	C $+$
	100%	10%	2%	10%	10%

L'eau

Les principaux pics sont à m/e= :	18	17	16
	H $_2$ O $+\cdot$	OH $+$	O $+$
	100%	21%	1%

Le méthanol

Les principaux pics sont à m/e= :	32	31	29	15
	66%	100%	64%	13%



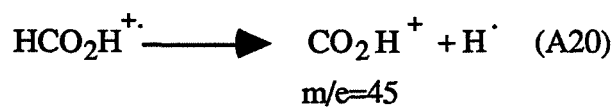
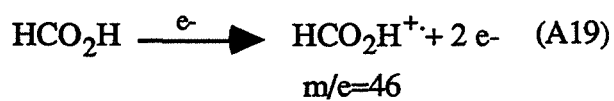
ou



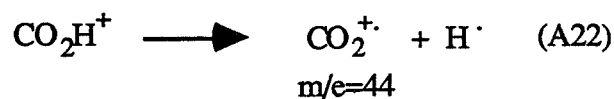
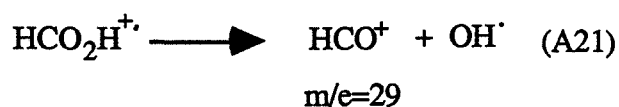
L'acide formique

Les principaux pics sont à m/e :

46	45	44	29
61%	48%	10%	100%

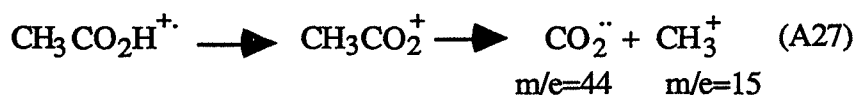
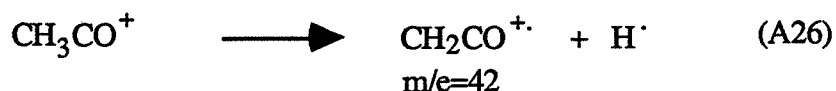
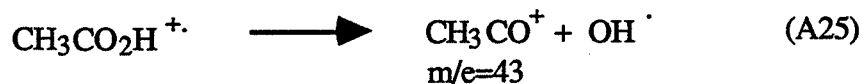
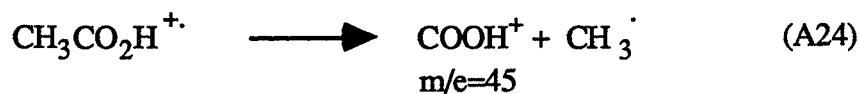
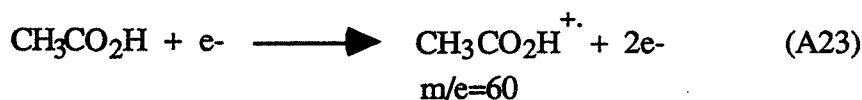


ou

L'acide acétique

Les principaux pics sont à m/e :

60	45	43	42	29	15
58%	94%	100%	12%	16%	28%



III.A.4. L'étalonnage

De nombreux paramètres et réglages du spectromètre vont jouer un rôle important sur la sensibilité, la résolution et aussi l'allure générale du spectre de masse d'une molécule.

Pour quantifier les dégagements gazeux, un étalonnage est nécessaire. Celui-ci n'a été réalisé que pour l'étude des hémicelluloses avec le spectromètre à collecteur de Faraday.

Nous avons essentiellement détecté du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, et du méthanol. L'étalonnage est donc fait pour ces seuls composés.

Rappelons que le spectre de masse d'une molécule peut être composé de différents pics. En effet, trois phénomènes sont à la base de l'apparition de pics multiples :

- la fragmentation de la molécule mère,
- l'ionisation multiple de la molécule,
- l'existence d'isotopes.

Les deux premiers sont très dépendants de l'appareillage alors que le troisième ne traduit que l'abondance isotopique des différents atomes de la molécule : l'intensité relative de ces derniers pics doit donc rester insensible aux réglages du spectromètre.

En partant d'une molécule simple, les trois phénomènes (fragmentation, ionisation multiple, isotopes) conduisent à l'obtention d'un spectre qui peut devenir vite compliqué si l'on poursuit

l'étude de toutes les combinaisons possibles. Fort heureusement, les intensités relatives des pics diminuent rapidement avec le degré de complexité de formation de l'ion correspondant.

Il existe des tables [CORNU 66] répertoriant les principaux pics du spectre de masse de nombreuses molécules.

III.A.4.1. Etalonnage du dioxyde de carbone

L'étalonnage est réalisé en envoyant dans le spectromètre de masse un gaz étalon.

Le gaz étalon est composé de : 20 % de dioxyde de carbone
4 % d'argon
76 % d'hélium

Le dioxyde de carbone s'ionise essentiellement en CO_2^+ ($m/e = 44$) mais donne aussi après fragmentation du CO^+ ($m/e = 28$) dont la quantité non négligeable devra être prise en compte dans l'étalonnage du monoxyde de carbone.

Correction de l'intensité du pic de dioxyde de carbone du gaz étalon

A cause de paramètres liés à l'appareillage, la réponse d'un gaz varie d'une expérience à l'autre. Ainsi, avant chaque analyse de gaz, un balayage d'hélium (gaz neutre) est instauré et l'intensité du pic d'hélium doit être notée afin de calculer l'intensité réelle correspondant au 20% de dioxyde de carbone dans les conditions expérimentales de l'essai à réaliser.

Avant l'introduction du gaz étalon, l'intensité du pic d'hélium est $H(\text{He})_{\text{ref}}$ (à $m/e = 4$). A $m/e = 44$, l'intensité proportionnelle à la teneur en dioxyde de carbone du gaz étalon est $H(\text{CO}_2)_{\text{ref}}$.

L'intensité corrigée du pic de dioxyde de carbone du gaz étalon $H(\text{CO}_2)_{\text{cor}}$ est donnée par la relation suivante :

$$H(\text{CO}_2)_{\text{cor}} = \frac{H(\text{He}) \times H(\text{CO}_2)_{\text{ref}}}{H(\text{He})_{\text{ref}}} \quad (\text{A28})$$

$H(\text{He})$ est l'intensité de l'hélium qui balaye le réacteur avant de réaliser l'analyse d'un mélange gazeux inconnu.

Mélange inconnu

L'intensité $H(\text{CO}_2)_{\text{cor}}$ correspond à 20 % de dioxyde de carbone dans les conditions opératoires de notre essai. A partir de ce résultat, nous pouvons calculer le pourcentage de dioxyde de carbone présent dans le mélange gazeux inconnu à un instant donné t dont l'intensité mesurée est $H(\text{CO}_2)$.

$$\% \text{ CO}_2 = \frac{H(\text{CO}_2) \times 20}{H(\text{CO}_2)_{\text{cor}}} \quad (\text{A29})$$

Nous déterminons par la suite la vitesse Y de dégagement du CO_2 à t en $\mu\text{mol/g.min}$.

$$Y = \frac{D \times (\% \text{ CO}_2/100)}{M \times 30600 \times 10^{-6}} \quad (\text{A30})$$

D : débit du gaz inconnu(cc/min)

M : masse de l'échantillon ou (g)

30600 : volume molaire des gaz parfaits à une température de 100°C (boîte à vanne maintenue à 100°C).

Il est intéressant de calculer la quantité totale de CO_2 émise en $\mu\text{mol/g}$. Pour cela, nous calculons par la méthode des triangles l'aire comprise entre la courbe représentant l'intensité du pic à $m/e=44$ et la ligne de base temps.

III.A.4.2. Etalonnage du monoxyde de carbone

La même procédure que précédemment est utilisée. Cependant si du dioxyde de carbone est émis en même temps, il faut tenir compte de l'intensité du pic à $m/e = 28$ provenant de l'ionisation du dioxyde de carbone.

Pourcentage de l'intensité à $m/e = 28$ provenant du dioxyde de carbone

Le gaz étalon est composé de :10 % de monoxyde de carbone

4 % d'argon

86 % d'hélium

Avant introduction du gaz étalon, le balayage d'hélium donne, à $m/e = 4$, la réponse suivante : $H(\text{He})_{\text{et}}$.

Lors du passage du gaz étalon, à $m/e = 28$, l'intensité du pic de CO due uniquement au monoxyde de carbone est $H(CO)_{et}$.

L'intensité corrigée du pic de monoxyde de carbone $H(CO)_{cor}$ dans les conditions expérimentales de l'étalonnage du CO_2 est la suivante (l'intensité du pic d'hélium est alors $H(He)_{ref}$):

$$H(CO)_{cor} = \frac{H(He)_{ref} \times H(CO)_{et}}{H(He)_{et}} \quad (A31)$$

$H(CO)_{cor}$ correspond à 10 % de monoxyde de carbone.

L'intensité $H(CO^+)_{et}$ détectée lors du passage du gaz étalon contenant 20 % de CO_2 permet de dire que 9,4 % de CO_2 donne un pic à $m/e = 28$ (20 % de CO_2 donne 1,88 % de composés détectés à $m/e = 28$).

Teneur en CO du mélange gazeux obtenu au cours de la réaction

Dans un premier temps, il faut corriger l'intensité du pic de monoxyde de carbone du gaz étalon pour être dans les conditions expérimentales de l'essai (l'intensité de l'hélium est alors $H(He)$). Elle deviendra $H(CO)_{cor2}$.

$$H(CO)_{cor2} = \frac{H(He) \times H(CO)_{et}}{H(He)_{et}} \quad (A32)$$

Cette intensité $H(CO)_{cor2}$ correspond à 10 % de monoxyde de carbone. A partir de ce résultat, nous pouvons calculer le pourcentage de gaz présent dans le mélange gazeux de la réaction qui donne à $m/e = 28$ un pic d'intensité $H(m/e=28)$:

$$\% (m/e=28) = \frac{H(m/e=28) \times 10}{H(CO)_{cor2}} \quad (A33)$$

Le pourcentage de monoxyde de carbone (% CO) présent dans le mélange sera obtenu en retranchant à (A33) la part due au dioxyde de carbone quand il est présent :

$$\% CO = \% (m/e=28) - (\% (CO_2) \times 9,4/100) \quad (A34)$$

Ensuite, comme pour le CO_2 , nous pouvons calculer la vitesse X du dégagement de monoxyde de carbone à t en $\mu\text{mol/g min}$.

$$X = \frac{D \times (\% \text{ CO}/100)}{M \times 30600 \times 10^{-6}} \quad (\text{A35})$$

D = débit (ml/min)

M = masse de l'échantillon (g)

La quantité totale de monoxyde de carbone dégagé est calculée de la même manière que précédemment (cf. III.A.4.a.).

III.A.4.3. Etalonnage du méthanol

L'étalonnage est réalisé en mettant du méthanol dans un piège en verre maintenu à 0°C pour être dans les mêmes conditions expérimentales que lors des essais. Une partie du méthanol s'évapore et l'intensité du pic à $m/e = 31$ est alors mesurée. L'ensemble est balayé par l'hélium (débit : 61,2 ml/min).

Pression de vapeur

La relation d'Antoine permet de calculer les pressions de vapeur. A 0°C, la pression de vapeur saturante du méthanol est de 0.039 bar.

Intensité des pics détectés par le spectromètre

L'intensité du pic d'hélium $H(\text{He})_{\text{et}}$ (à $m/e = 4$) est de $20 \cdot 10^{-10}$ (unité arbitraire) et celle du pic du méthanol $H(\text{Me})_{\text{et}}$ (à $m/e = 31$) est de $8,2 \cdot 10^{-12}$ (unité arbitraire).

Relation intensité-pourcentage de méthanol

Il faut déterminer le nombre de mole de méthanol qui s'évapore. En considérant le mélange gazeux hélium-méthanol comme un mélange de gaz parfaits, nous pouvons écrire la relation suivante (hélium et méthanol étant à la même température):

$$n_2 = \frac{P_2 \times n_1}{(P_{\text{tot}} - P_2)} \quad (\text{A36})$$

P_2 : pression partielle du méthanol

P_{tot} : pression totale (1 bar)

n_1, n_2 : nombre de mole d'hélium et de méthanol respectivement

Le calcul des débits relatifs pour les valeurs de n_1 et n_2 rapportés à 1 min donne:

$$D_1 = 2,73 \cdot 10^{-3} \text{ mol/min (hélium : volume molaire = 22400ml/mol et débit d'hélium = 61,2ml/min)}$$

$$D_2 = 1,108 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min (méthanol)}$$

Le mélange gazeux méthanol-hélium de l'étalonnage comprend donc 4,06 % de méthanol.

Méthanol dégagé au cours de la réaction

Comme précédemment pour les monoxyde et dioxyde de carbone, un balayage d'hélium est réalisé avant l'essai. L'intensité du pic d'hélium est alors $H(\text{He})$. Lors de l'essai, l'intensité du méthanol détecté est noté $H(\text{Me})$.

L'intensité corrigée du pic de méthanol dans les conditions expérimentales est $(H(\text{Me})_{\text{cor}})$:

$$H(\text{Me})_{\text{cor}} = \frac{H(\text{He}) \times H(\text{Me})_{\text{et}}}{H(\text{He})_{\text{et}}} \quad (\text{A37})$$

Le pourcentage de méthanol (% Me) présent dans le mélange gazeux réactionnel se calcule suivant la formule :

$$\% \text{ Me} = \frac{H(\text{Me}) \times 4,06}{H(\text{Me})_{\text{cor}}} \quad (\text{A38})$$

Comme précédemment (cf III.A.4.a.), la vitesse de dégagement gazeux R en $\mu\text{mol/g min}$ à un instant t est donnée par :

$$R = \frac{D \times (\% \text{ Me}/100)}{M \times 30600 \times 10^{-6}} \quad (\text{A39})$$

D : débit (ml/min)

M : masse de l'échantillon (g).

La quantité globale en $\mu\text{mol/g}$ est calculée comme au § III.1.4.a.

III.A.5. Influence de la taille des échantillons sur les dégagements gazeux au cours du traitement thermique

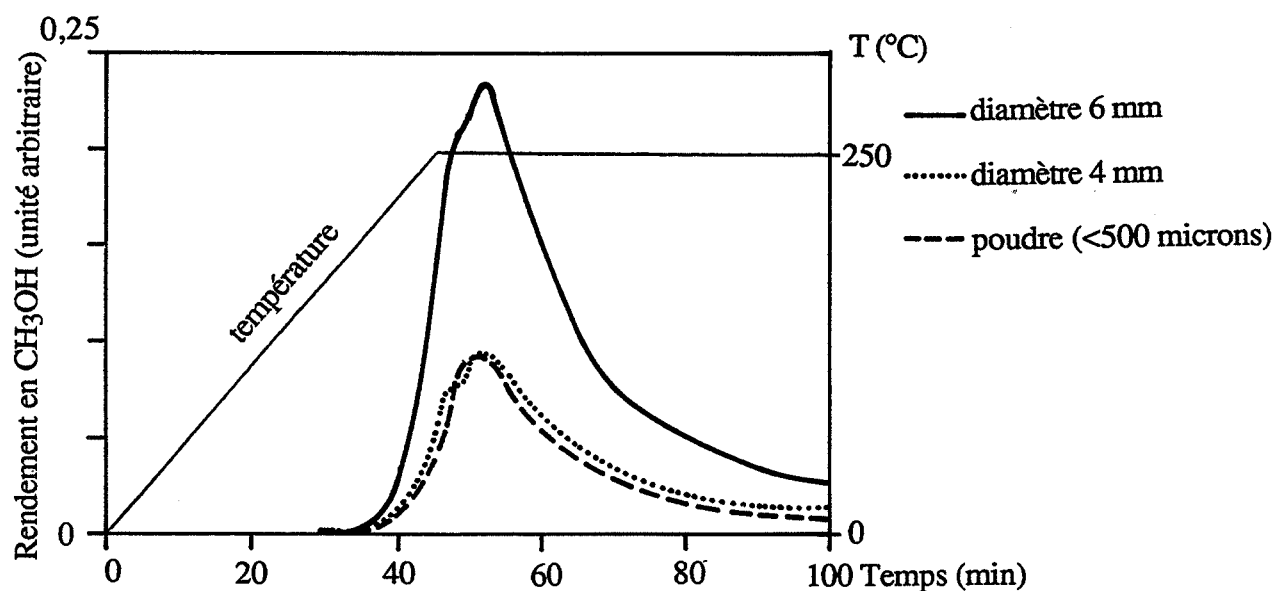


Fig. III.A.1. : Méthanol dégagé par des échantillons de bois de hêtre de différentes tailles

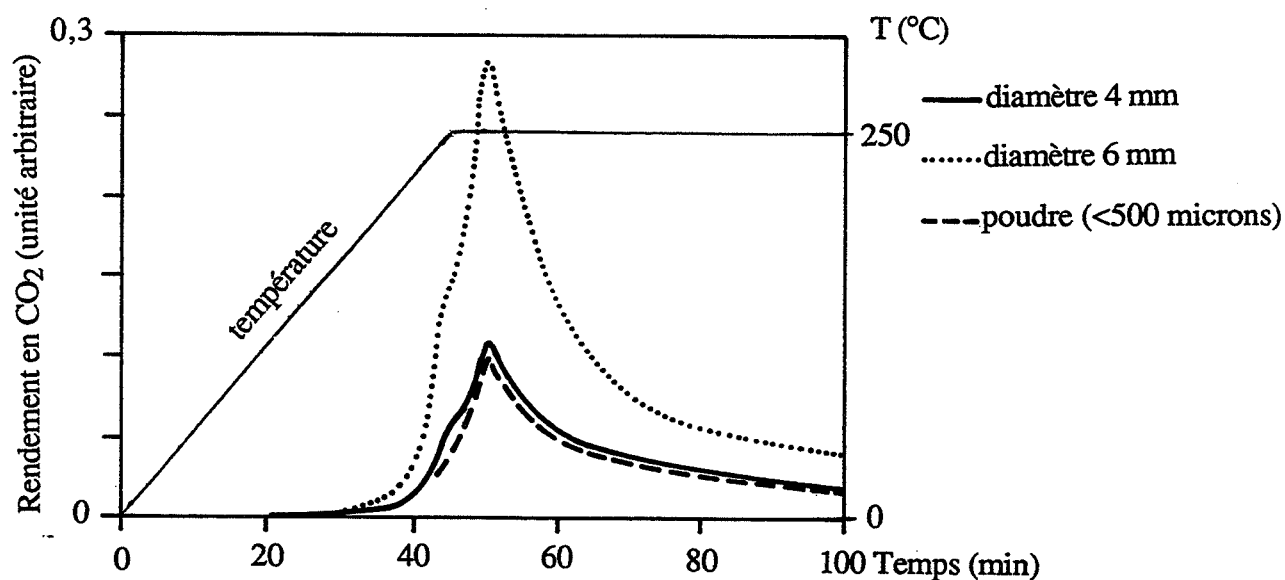


Fig. III.A.1. : Dioxyde de carbone dégagé par des échantillons de bois de hêtre de différentes tailles

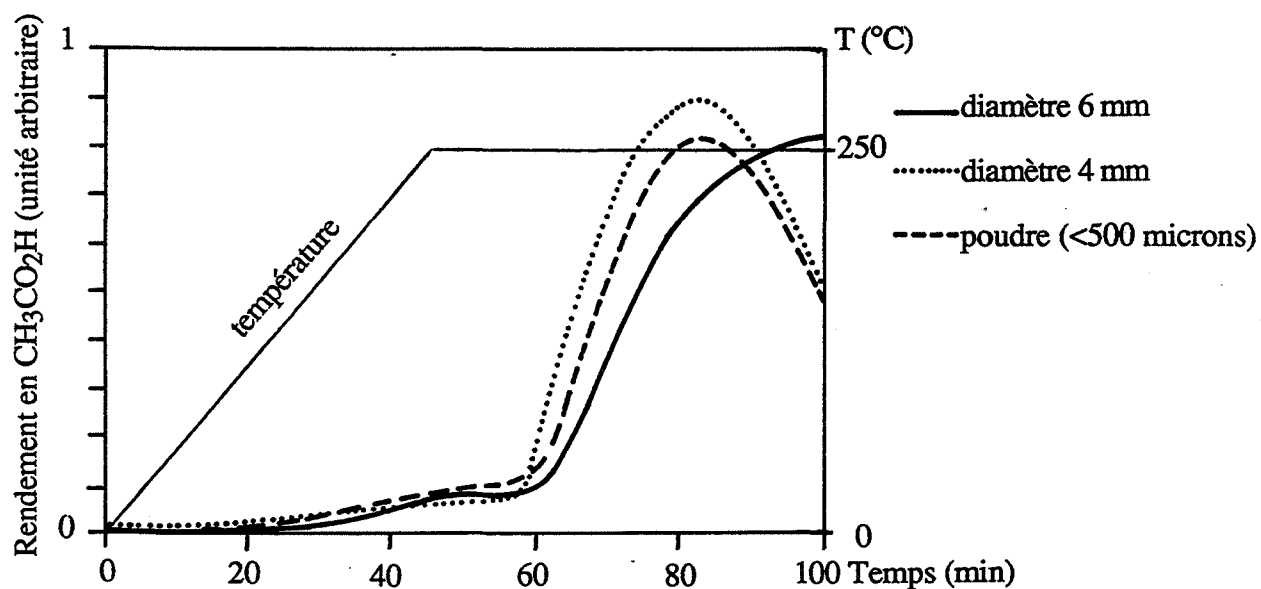


Fig. III.A.1. : Acide acétique dégagé par des échantillons de bois de hêtre de différentes tailles

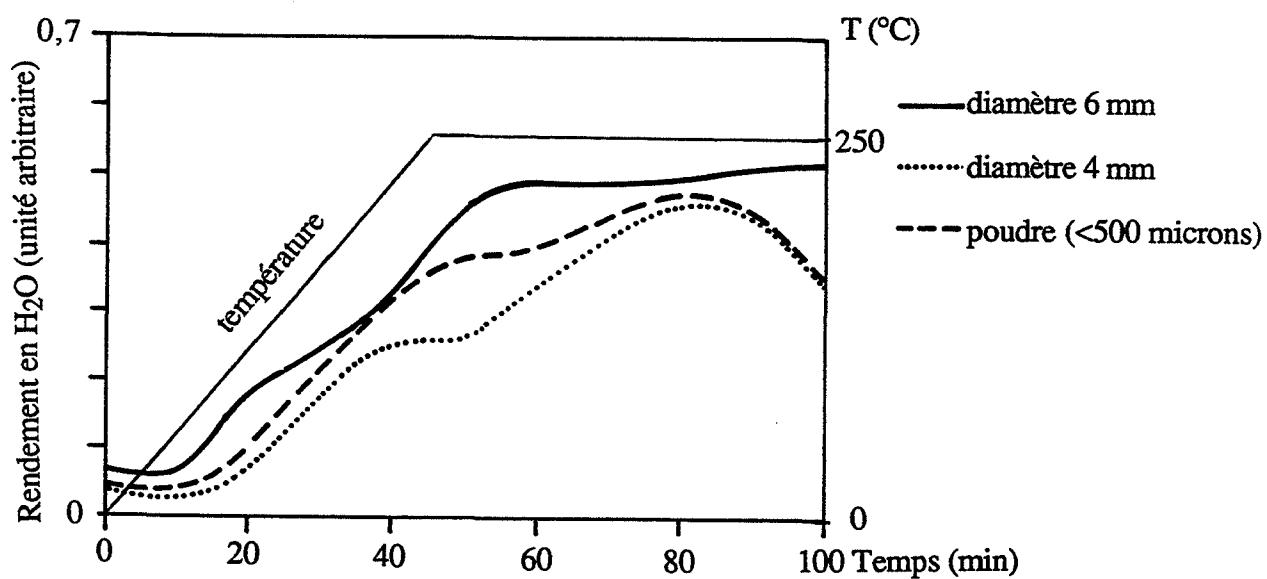


Fig. III.A.1. : Eau dégagée par des échantillons de bois de hêtre de différentes tailles

Annexe III.B. : La spectrométrie infrarouge

Toutes les molécules sont constituées d'atomes qui vibrent les uns par rapport aux autres à une "fréquence propre". Ces fréquences se trouvent dans la gamme infrarouge du spectre électromagnétique. La plupart des fréquences de vibrations des molécules sont comprises entre 600 et 4000 cm^{-1} .

Lorsqu'un rayonnement arrive sur un échantillon et qu'une molécule, un atome ou groupe d'atome vibrent à la fréquence de radiation, alors une partie de l'énergie est absorbée sinon l'énergie du rayonnement est conservée et celui-ci transmis ou réfléchi.

Ce type d'analyse a été réalisé pendant de nombreuses années avec des appareils classiques de spectrométrie infrarouge dispersive. Cette technique est basée sur la rotation lente d'un monochromateur qui permet de séparer les différentes longueurs d'onde du faisceau incident. Celles-ci sont étudiées à tour de rôle par le détecteur. Le spectromètre est à double faisceau ; l'échantillon est placé devant l'un des faisceaux et le détecteur reçoit alternativement le rayonnement I ayant traversé l'échantillon et le rayonnement de référence I_0 ; le rapport I/I_0 donnant la transmittance.

L'obtention d'un spectre dans toute la gamme de fréquence, demande plusieurs minutes. Depuis quelques années, sont commercialisés des spectromètres infrarouge à transformée de Fourier (F.T.I.R.). L'emploi des appareils et l'échantillonnage sont simplifiés et la rapidité de l'analyse très supérieure à la spectrométrie classique.

III.B.1. Le spectromètre IR à transformée de Fourier

L'idée était d'inspecter le spectre électromagnétique en une seule fois en utilisant un seul récepteur avec une technique de multiplexage.

Les rayonnements infrarouge sont des fonctions sinusoïdales. La solution est de coder l'ensemble des éléments spectraux avant d'arriver sur l'échantillon et de les décoder ensuite par transformée de Fourier.

L'interféromètre de Mickelson est l'élément essentiel d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Fig. III.B.1.).

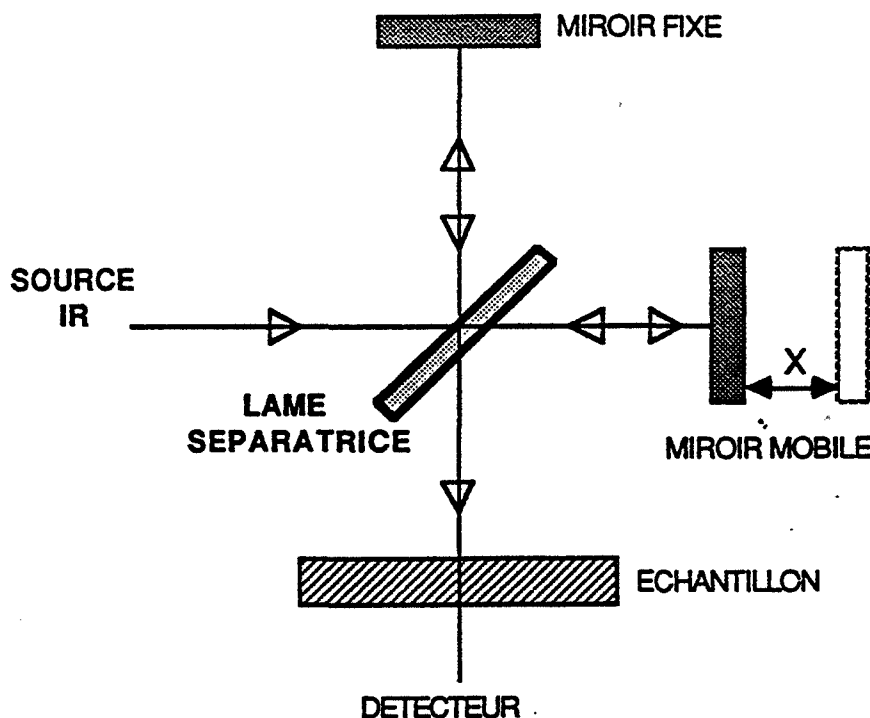


Fig. III.B.1. : Schéma d'un interféromètre de Mickelson

Un rayonnement infrarouge est divisé en deux par un "séparateur". Une partie se réfléchit sur un miroir fixe et l'autre sur un miroir mobile. Les deux rayons se recombinent sur le séparateur et le rayon formé est dirigé sur l'échantillon. Le miroir mobile introduit une différence de phase entre les deux rayons; donc, le niveau d'énergie du rayonnement recombiné dépendra du déphasage entre les deux rayonnements de départ. Appliqué à la source infrarouge polychromatique, un interférogramme est généré sur le détecteur.

L'interférogramme représente la courbe de niveau d'énergie globale en fonction du déphasage (chaque point est la somme de fonctions sinusoïdales à un certain déphasage).

Lorsqu'il n'y a pas d'échantillon, l'interférogramme est caractéristique de la géométrie de l'interféromètre et il constitue la référence lors de la génération du spectre d'absorption (Fig. III.B.2.).

Les interférogrammes doivent être mesurés précisément aux mêmes points pour toutes les analyses. Un calibrage est alors assuré par un laser hélium-néon.

Lorsqu'un échantillon est placé et qu'il y a absorption alors l'interférogramme est modifié (Fig. III.B.2.). La différence d'énergie entre l'interférogramme généré et celui de référence est imputé à des longueurs d'onde précises grâce à la transformée de Fourier. L'absorption en fonction de la longueur d'onde est alors déterminée, ceci constitue le spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon.

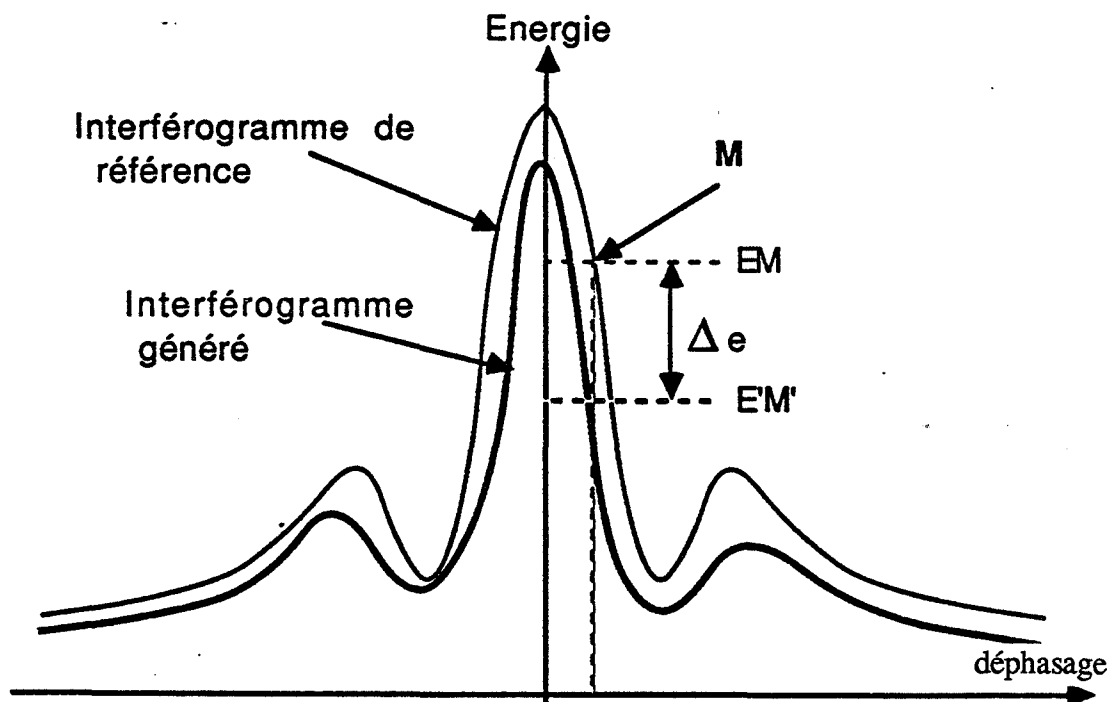


Fig. III.B.2. : Représentation des interférogrammes générés

La FTIR combinée à l'interférométrie permet d'obtenir un spectre en quelques dixièmes de seconde et avec une grande sensibilité d'où un rapport signal sur bruit bien meilleur qu'avec les appareils dispersifs [MICHELL 88].

De nombreux autres avantages rendent cette méthode d'analyse très puissante tout en étant simple d'utilisation :

- étalonnage en fréquence précis et stable grâce au laser,
- lumière diffuse négligeable,
- résolution constante...

Plusieurs méthodes peuvent être mises en oeuvre.

III.B.2. Etude en transmission

Le faisceau recombinaison arrive sur l'échantillon (bois et KBr mélangés et pastillés). Une partie du rayonnement est absorbé et l'autre transmise.

L'absorbance en densité optique (D.O) est donnée par la loi de Beer-Lambert.

La préparation des échantillons est délicate.

III.B.3. Etude en photoacoustique

L'échantillon est placé dans une enceinte fermée contenant un gaz non absorbant et un microphone sensible (Fig. III.B.3). L'échantillon est illuminé par un rayon lumineux donnant une intensité qui oscille dans la gamme des fréquences acoustiques. Une partie ou toute la lumière absorbée par le solide est convertie en une chaleur d'oscillation dont l'amplitude est proportionnelle à l'absorption de lumière. Le flux périodique de la chaleur convertie crée une fluctuation de pression qui est détectée par un microphone. Le spectre photoacoustique est obtenu en enregistrant le signal analogique du microphone (qui est proportionnel à l'absorbance de l'échantillon) comme une fonction du nombre d'onde du faisceau incident.

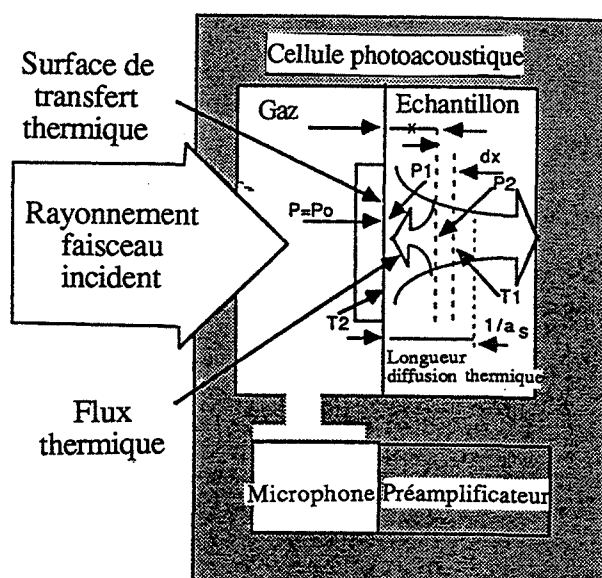


Fig. III.B.3. : Schéma d'une cellule photoacoustique

La pression détectée varie linéairement avec l'augmentation du coefficient d'absorption de l'échantillon. Elle n'est plus sensible pour de très fortes absorptions causant une saturation des fortes bandes d'absorption et pour de fortes épaisseurs de l'échantillon.

Il est possible en ajustant la fréquence de modulation du faisceau incident de choisir la profondeur de pénétration. La vitesse du miroir est le coefficient de proportionnalité.

Cependant, la profondeur atteinte est difficile à appréhender à cause des incertitudes sur les propriétés optiques et thermiques de l'échantillon et sur le modèle de génération du signal pour une géométrie d'échantillon donné.

III.B.4. La réflexion diffuse

Lorsqu'une radiation arrive sur la surface d'un échantillon, elle peut être absorbée, réfléchi (réflexion spéculaire) ou elle peut pénétrer dans l'échantillon avant d'être dispersée (Fig. III.B.4.).

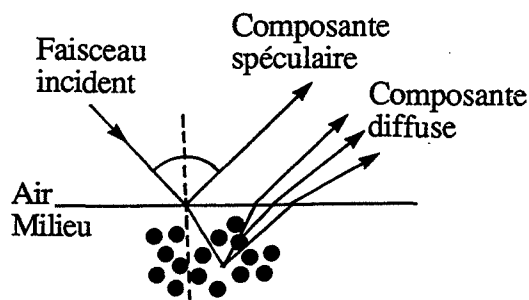


Fig. III.B.4. : Différence entre réflexion spéculaire et réflexion diffuse

Ce dernier effet est connu sous le nom de réflexion diffuse et c'est ce type de radiation que la technique infrarouge de réflexion diffuse à transformée de Fourier (D.R.I.F.T.) mesure.

L'accessoire de réflexion diffuse (Fig. III.B.5.) focalise le rayon infrarouge sur l'échantillon et collecte le rayon diffusé et dispersé qu'il retourne au détecteur.

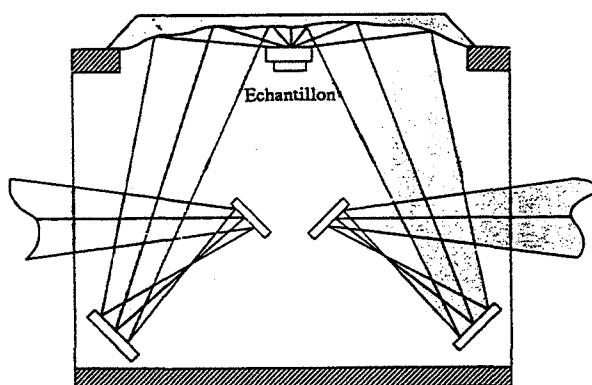


Fig. III.B.5. : Schéma d'un accessoire de réflexion diffuse

La technique utilisée pour les solides nécessite peu de préparation. Les échantillons doivent avoir une surface rugueuse pour bien disperser la radiation incidente et éviter la réflexion spéculaire. De nombreux solides sont étudiés par cette technique, notamment l'étude des fibres

naturelles. Or le bois n'est autre qu'un assemblage de fibres de cellulose... C'est la technique qui paraît la plus simple pour cette étude.

Alors qu'un spectre de réflexion diffuse ressemble à celui d'un spectre d'absorption, il y a des différences qui sont inhérentes à la diffusion. La réflexion diffuse ne suit pas une simple loi de réflexion car l'angle de réflexion diffuse n'est pas nécessairement égal à l'angle d'incidence. Elles se traduisent par une augmentation des faibles bandes et un déplacement en fréquence qui sont prises en compte dans la théorie de KUBELKA-MUNK.

La correction de KUBELKA-MUNK appliquée aux données de la réflexion diffuse donne des spectres identiques à ceux obtenus en absorption.

Elle a été établie à partir de l'équation de transfert de radiation pour un milieu isotrope continu (milieu homogène délimité par deux plans parallèles et caractérisé optiquement par son coefficient de diffusion S et son coefficient d'absorption K). Elle est définie par :

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (A40)$$

$f(R_{\infty})$: réflectance de l'échantillon pour une épaisseur infinie

K : coefficient d'absorption

S : coefficient de diffusion

R_{∞} : réflectance de l'échantillon semi-infini.

Cette condition est définie afin d'imposer un flux de lumière nul traversant le milieu. Dans la pratique, une épaisseur de quelques millimètres suffit pour satisfaire cette condition [DEPECKER 88].

La grandeur mesurée par l'appareil est la réflectance de l'échantillon. La spectrométrie infrarouge étant une méthode différentielle, un composé de référence non absorbant doit être choisi. La réflectance mesurée devient relative à ce composé et se définit comme le rapport des réflectances absolues suivant :

$$R'_{\infty} = \frac{R_{\infty} \text{ échantillon}}{R_{\infty} \text{ référence}} \quad (A41)$$

De par le nombre limité des paramètres utiles, cette théorie est la plus simple d'utilisation. Cependant, la mise en équation des processus complexes dans la diffusion impose quelques hypothèses simplificatrices :

- une distribution isotrope du faisceau diffusé
- l'absence de réflexion spéculaire
- un ensemble de particules distribuées de manière aléatoire et de petite taille par rapport à l'épaisseur du milieu
- un coefficient de diffusion indépendant de la longueur d'onde.

La représentation de KUBELKA-MUNK constitue une excellente approximation des équations rigoureuses pour une diffusion isotrope, ce qui est généralement le cas des milieux denses induisant des phénomènes de diffusion multiple.

Les divergences principales avec la théorie de KUBELKA-MUNK sont essentiellement l'anisotropie de la diffusion, les hétérogénéités de densité et les pertes de lumière par réflexion interne.

Dans le cas de fortes absorptions dues à une concentration élevée, pour lesquelles le taux de réflexion spéculaire est important, les écarts à la linéarité peuvent être minimisés en diluant l'échantillon.

Pour des gammes de concentration moyenne, le coefficient de diffusion est identique à celui du diluant. Si la référence est effectuée avec ce composé, le rapport référence/échantillon élimine le problème de la dépendance du coefficient de diffusion avec la longueur d'onde. Pour les mêmes raisons, l'anisotropie inhérente au composé, ainsi que la fonction d'appareillage n'interviennent plus [DEPECKER 88].

III.B.5. Mise en place de la technique de réflexion diffuse et étude de l'influence de quelques paramètres

III.B.5.1. Echantillonnage

Si nous voulons faire des analyses quantitatives ou du semi-quantitatives, la taille des particules est très importante puisque le coefficient de dispersion en dépend. Si celui-ci n'est pas constant, la relation entre le coefficient d'extinction et $f(R_{\infty})$ n'est pas linéaire.

Les poudres de bois de hêtre naturel et rétifé ont toute une granulométrie d'environ 40 microns. Celles-ci sont obtenues au moyen d'un broyeur à couteau qui permet à l'échantillon de ne pas chauffer puis d'un broyeur à palet. Ensuite, les poudres inférieures à 40 microns et supérieures à 10 microns sont récupérées. Cependant, avec le bois, matériau fibrillaire, il est

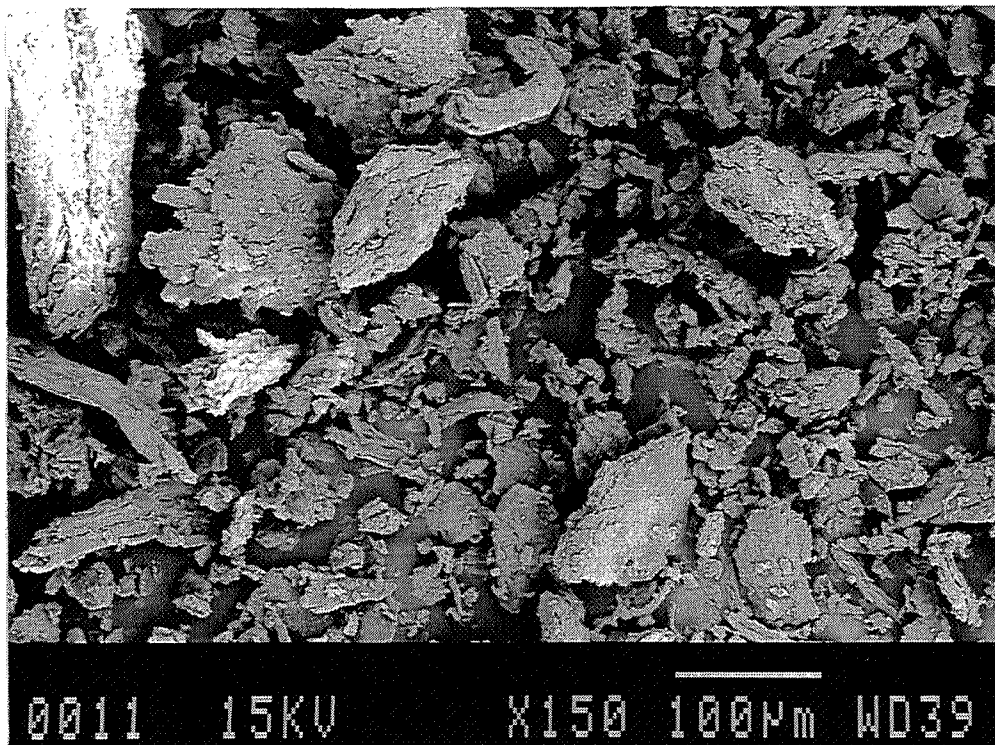


Fig. III.B.6. : Granulométrie des particules de hêtre naturel observées en microscopie électronique à balayage

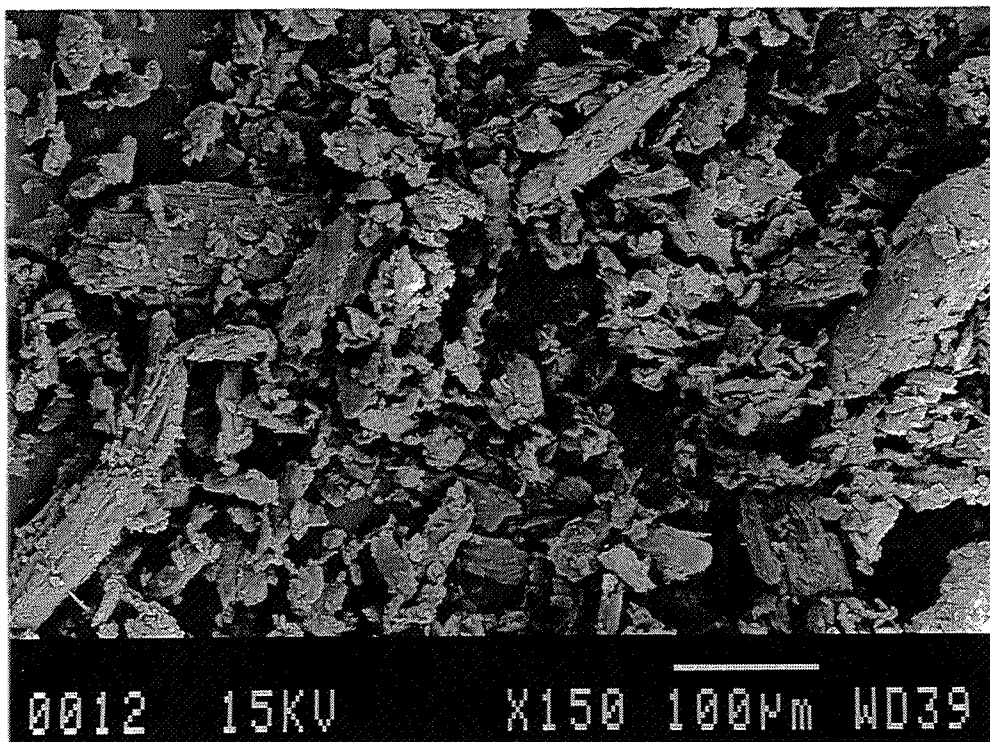


Fig. III.B.7. : Granulométrie des particules de hêtre rétifé à 240°C observées en microscopie électronique) balayage

difficile d'avoir des particules semblables. Sur les figures suivantes (Fig. III.B.6., III.B.7., III.B.8 et III.B.9.), sont représentées les tailles des particules de hêtre naturel et rétifé à 240, 260 et 280°C. Nous pouvons observer que les tailles des particules ne sont pas rigoureusement homogènes mais qu'elles n'évoluent pas avec la température. De plus, nous supposons que la granulométrie des particules de hêtre rétifé à d'autres températures et d'autres essences sont voisines. Cela nous autorise à comparer les données obtenues pour différentes températures.

Dilution ou non des particules de bois

Les spectres obtenus à partir de bois massif, de poudre non diluée ou diluée dans du KBr présentent des différences au niveau des bandes comprises entre 900 et 1200 cm^{-1} et 3200-3500 cm^{-1} . (Fig. III.B.10.).

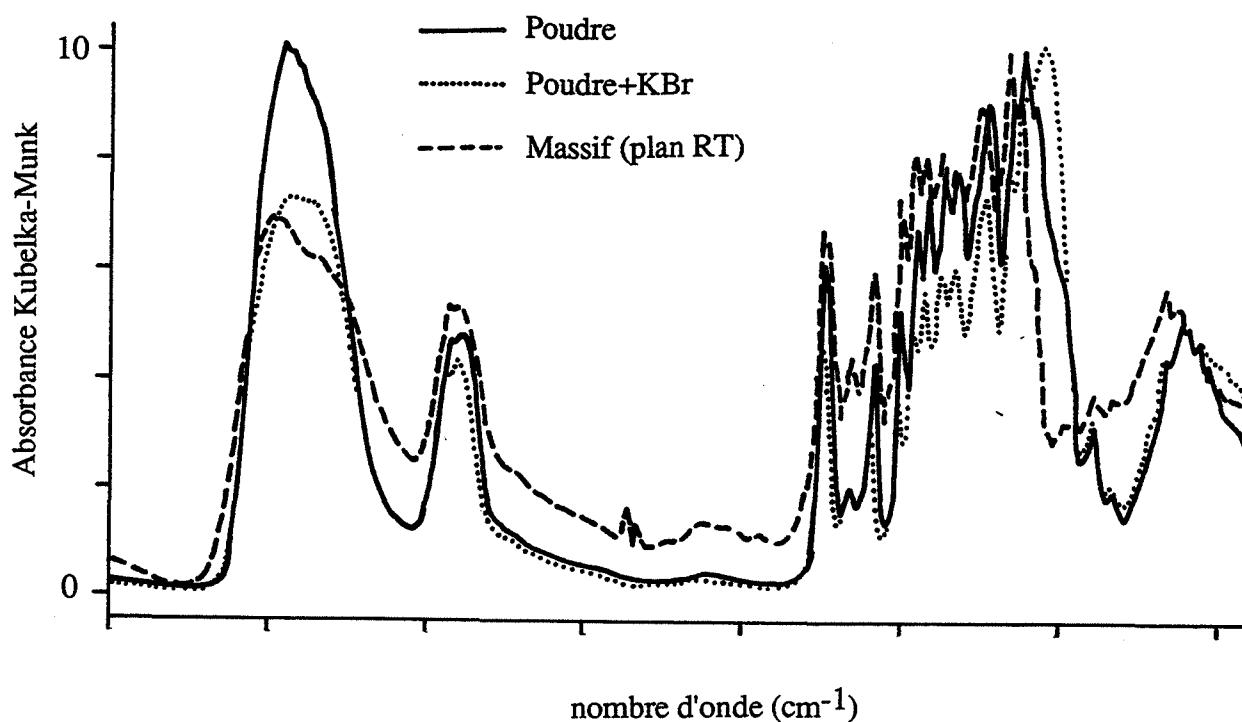


Fig. III.B.10. : Spectres (DRIFT) de bois de hêtre

Lorsque l'échantillon est massif, le taux de réflexion spéculaire est important. Le spectre est meilleur pour les poudres pures mais les absorptions du produit pur sont encore très intenses et saturantes. Ce problème peut-être résolu en utilisant la poudre diluée dans du KBr.

L'échantillonnage est particulièrement important. Des variations spectrales apparaissent suivant l'état dans lequel a été préparé l'échantillon.

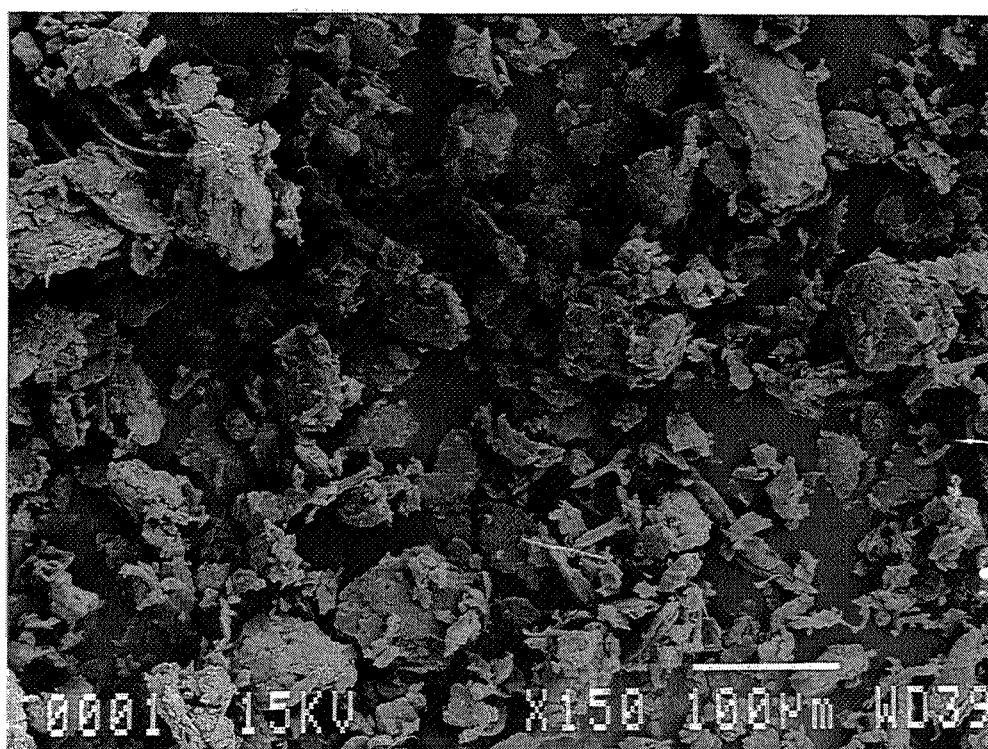


Fig. III.B.8. : Granulométrie des particules de hêtre rétifé à 260°C observées en microscopie électronique à balayage

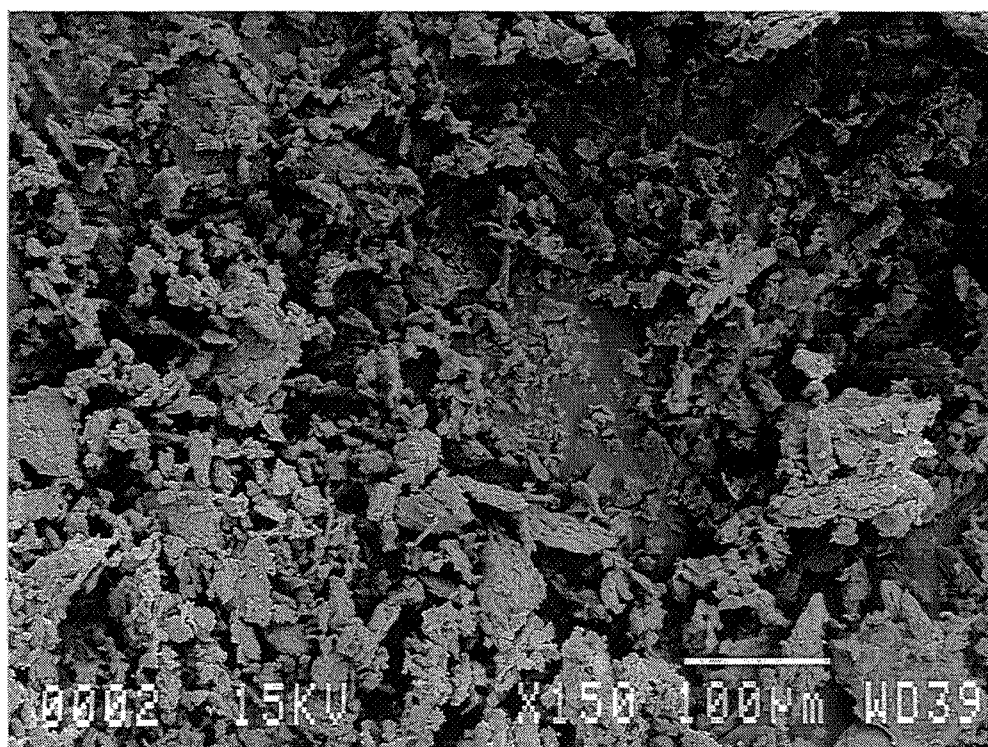


Fig. III.B.9. : Granulométrie des particules de hêtre rétifé à 280°C observées en microscopie électronique à balayage

Répétabilité spectrale

L'influence de la mise en place de l'échantillon dans la coupelle et du réglage de l'accessoire, sur le spectre est faible. En effet, le tableau III.B.1. nous indique une incertitude de 3 % pour un échantillon placé dans une coupelle et déplacé en rotation et translation. Cependant, il faut prendre l'intensité relative sinon l'erreur augmente et atteint 22 %.

% Bois	I 1592	I 1592 / I 895
3,43	0,0391	0,782
	0,0522	0,803077
	0,0692	0,832732
	0,0642	0,839215
	0,0521	0,828298
	0,0474	0,814433
	0,05	0,8090615
	0,0493	0,787539
	0,0399	0,7808219
	0,0032	0,7710843
Moyenne	0,049	0,8048
Ecart-type	0,011	0,227

Tableau III.B.1. : Influence de l'appareil sur l'intensité absolue et l'intensité relative du bois à 1592 cm⁻¹ (I : intensité de la bande).

L'influence de la préparation de l'échantillon est plus importante puisque l'incertitude passe à 6 % (Tableau III.B.2.). Dix mélanges constitués de 3 % de bois dans du KBr sont préparés et analysés les uns après les autres; les résultats présentent des intensités relatives assez voisines.

% Bois	I 1592	T 1592/I 895
3,03	0,0742	0,82725
2,98	0,0431	0,7632
2,98	0,0471	0,69838
3,05	0,0307	0,661658
2,988	0,0561	0,7674
3,07	0,0554	0,7671
3,06	0,0508	0,7628
3,06	0,0529	0,70202
3,076	0,0582	0,77338
3,05	0,048	0,69793
Moyenne	0,052	0,742
Ecart-Type	0,011	0,047

Tableau III.B.2. : Influence de la préparation de l'échantillon sur l'intensité relative du bois à 1592 cm⁻¹

Pour limiter l'erreur due aux réglages de l'appareil, notamment de la séparatrice ou de la mise en place de l'échantillon dans les coupelles ou de la préparation des échantillons ... il est indispensable de calculer une intensité relative à une intensité de bande de référence.

III.B.5.2. Etalonnage pour le choix de la bande référence

La bande à 895 cm^{-1} , caractéristique essentiellement du C1 de la cellulose a été choisie comme bande référence. En effet, après un étalonnage, il semble que cette bande n'évolue pratiquement pas avec la température, comparativement aux autres bandes. Elle pourra ainsi être prise comme bande référence pour toutes nos études semi-quantitatives en spectrométrie infrarouge.

Pour vérifier si cette bande évolue ou non, il est nécessaire de faire un étalonnage avec un étalon interne qui ait une bande caractéristique qui ne soit pas présente dans le spectre du bois. L' α cyanonaphtalène paraissait idéal puisqu'il possède une bande à 2221 cm^{-1} qui n'existe pas dans le spectre du bois et qu'il n'absorbe pas vers 895 cm^{-1} . Hélas, l' α cyanonaphtalène a un point de ramollissement voisin de $36\text{-}38^\circ\text{C}$ et il a fondu sous le rayonnement infrarouge au cours de la mesure.

Nous avons alors utilisé un composé minéral: le thiocyanate de sodium dont le point de fusion est à 287°C . Ce composé a une bande d'absorption vers 2539 cm^{-1} toujours dans le domaine de longueur d'onde où le bois absorbe peu. Par contre, il absorbe légèrement vers 899 cm^{-1} . Ceci n'est pas très gênant puisque le bois absorbe beaucoup plus.

Nous avons tracé le rapport des intensités à 2539 cm^{-1} et à 895 cm^{-1} en fonction du rapport de masse de l'étalon interne et de la poudre de hêtre naturel ou rétifé. Les courbes se situent approximativement aux incertitudes près dans la même zone, nous pouvons donc conserver cette bande (Fig.III.B.11.).

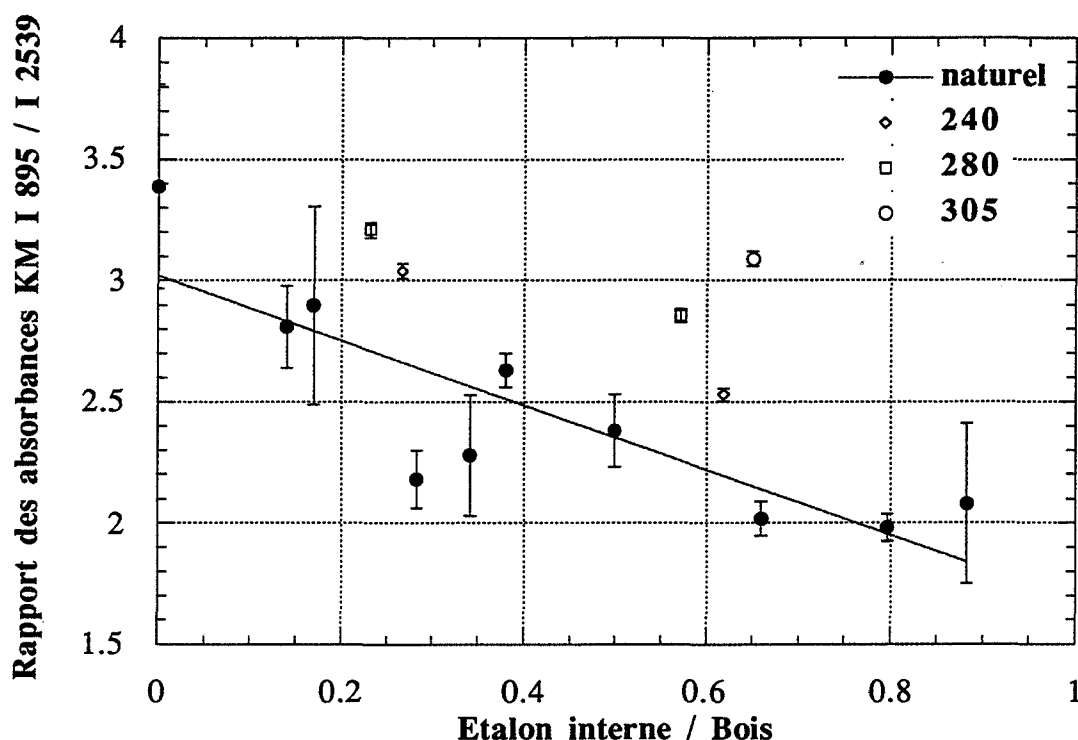


Fig. III.B.11. : Courbe d'étalonnage de l'intensité de la bande à 895 cm^{-1} .

Les rapports des intensités à 895 cm^{-1} et 2539 cm^{-1} sont très voisins pour toutes les températures de réification excepté pour le bois traité à 305°C ; les variations sont négligeables par rapport à celles des intensités des autres bandes.

Nous avons voulu essayer de prendre une autre bande référence à 1155 cm^{-1} (Cellulose) mais les écarts sont nettement plus importants.

La bande à 895 cm^{-1} est donc choisie comme bande référence car c'est elle la plus stable.

III.B.5.3. Etude de l'influence de la granulométrie

Pour un angle d'incidence donné, une taille de particule inférieure à la longueur d'onde favorise le phénomène de diffusion. Dans le cas contraire, c'est la réflexion, spéculaire qui est privilégiée.

Cependant lorsque la taille diminue fortement, le signal peut être affaibli. Il faut donc trouver un compromis.

L'étude mentionne l'influence de la taille des particules (Fig. III.B.6.) et montre que l'abaissement de la taille des particules contribue à l'amélioration du phénomène de réflexion diffuse. Entre 80 et 800 microns, peu de différences sont observées. Par contre en dessous de 80 microns, les intensités relatives des bandes d'absorption sont beaucoup plus importantes (Fig. III.B.12.). Ces remarques sont en accord avec les résultats de GRIFFITHS (78).

Nous avons donc choisi pour nos études des particules dont la taille est comprise entre 10 et 40 microns.

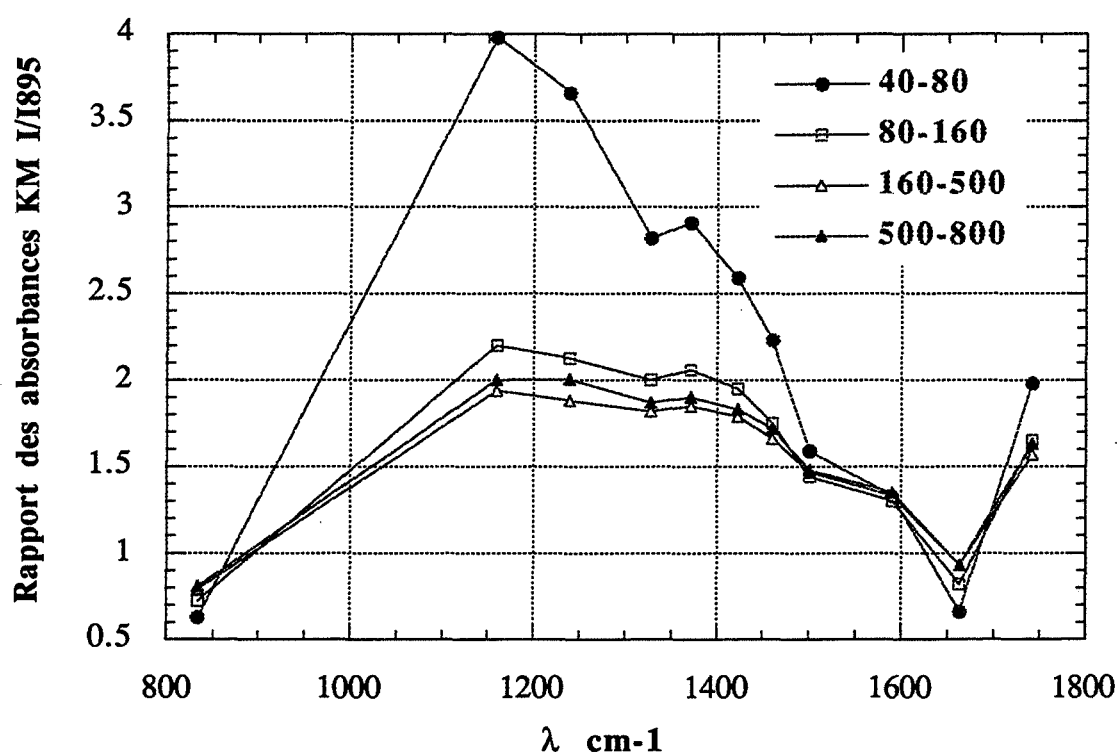


Fig. III.B.12. : Influence de la taille des particules sur le spectre d'absorption en DRIFT

III.B.5.4. Vérification de la loi de KUBELKA-MUNK pour les études semi-quantitatives

De nombreux paramètres compliquent l'obtention d'informations quantitatives. Il est plus correct de parler d'études semi-quantitatives.

Dans un mélange binaire (comme bois et KBr), si les constituants purs ont des propriétés diffusantes voisines, l'intensité du mélange est linéaire avec la concentration. Ce n'est pas le cas pour notre étude (Fig. III.B.13.).

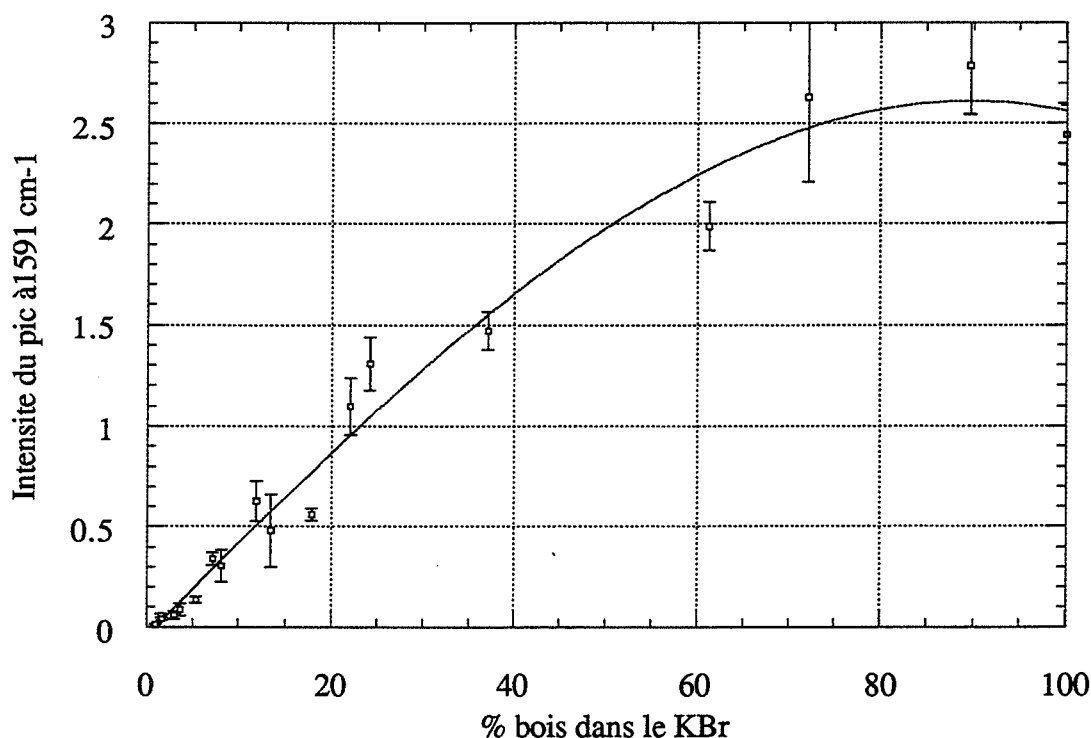


Fig. III.B.13. : Vérification de la loi de Kubelka-Munk

Il est alors nécessaire de se placer dans le domaine de linéarité (0-20 % en concentration). A très forte concentration, les effets filtre de Christiansen en transmission sont absents en réflexion diffuse [GRIFFITHS 78]. Ainsi, les variations des intensités des différentes bandes d'absorption ne sont pas suffisamment significatives. Nous choisirons alors des concentrations de 3 % de bois dans le KBr.

III.B.6. Spectre du bois de hêtre pour des nombres d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1}

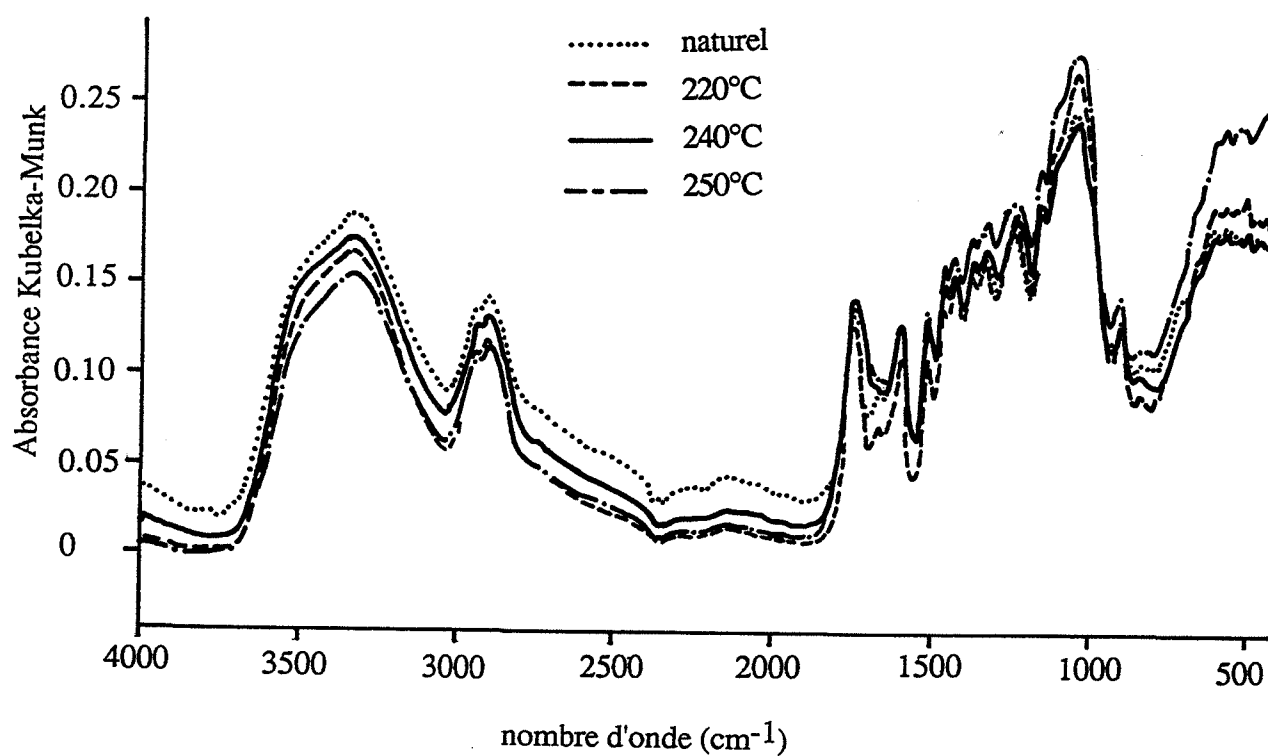


Fig. III.B.14. : Spectres de 3% de bois de hêtre naturel et traité à différentes températures (temps de séjour de 15 min) mélangé à du KBr pour des nombres d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1}

III.B.7. Spectres des bois massifs selon les plans ligneux

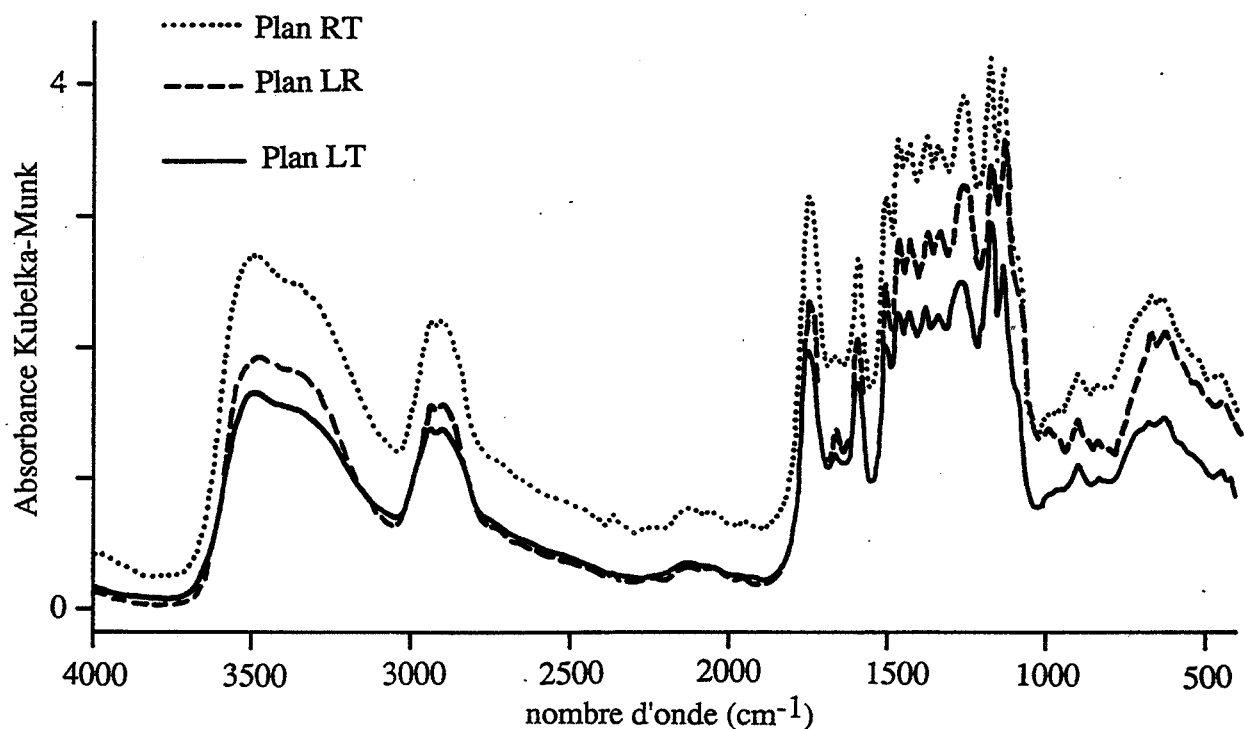


Fig. III.B.15. : Spectres du bois de hêtre naturel selon les trois plans ligneux (RT: radial tangential, LR: longitudinal radial, LT: longitudinal tangential)

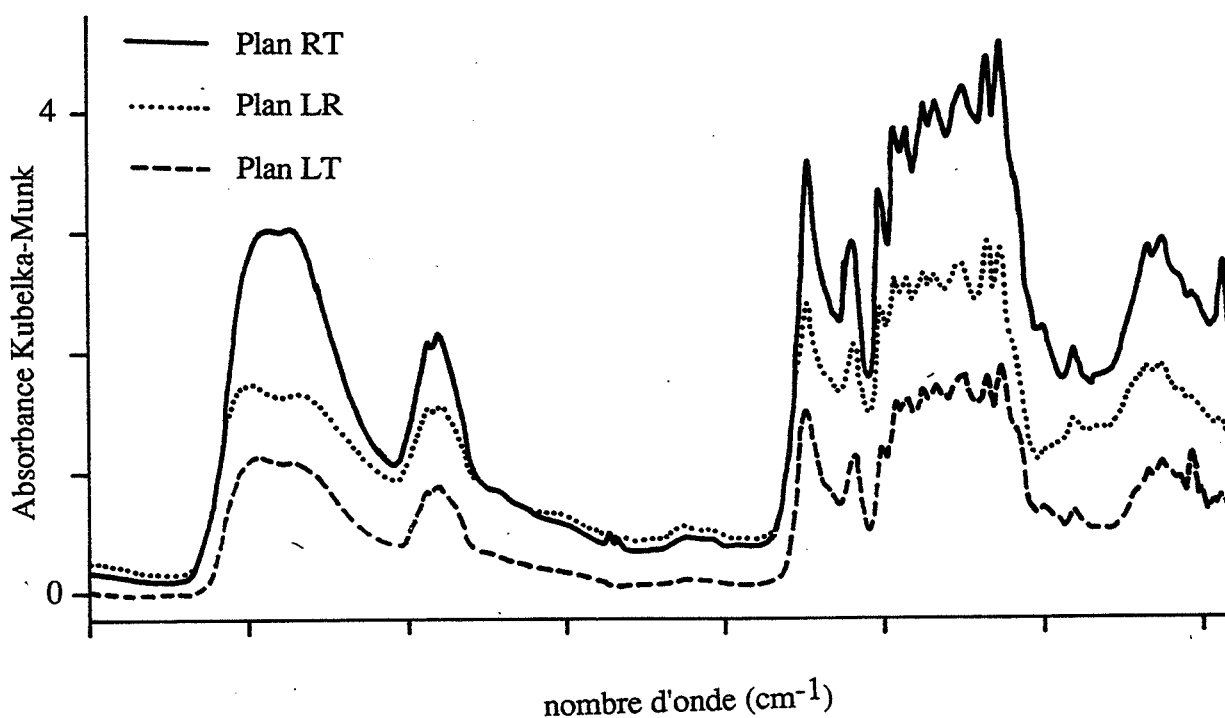


Fig. III.B.16. : Spectres du bois de hêtre traité à 250°C (temps de séjour de 15 min) selon les trois plans ligneux (RT: radial tangential, LR: longitudinal radial, LT: longitudinal tangential)

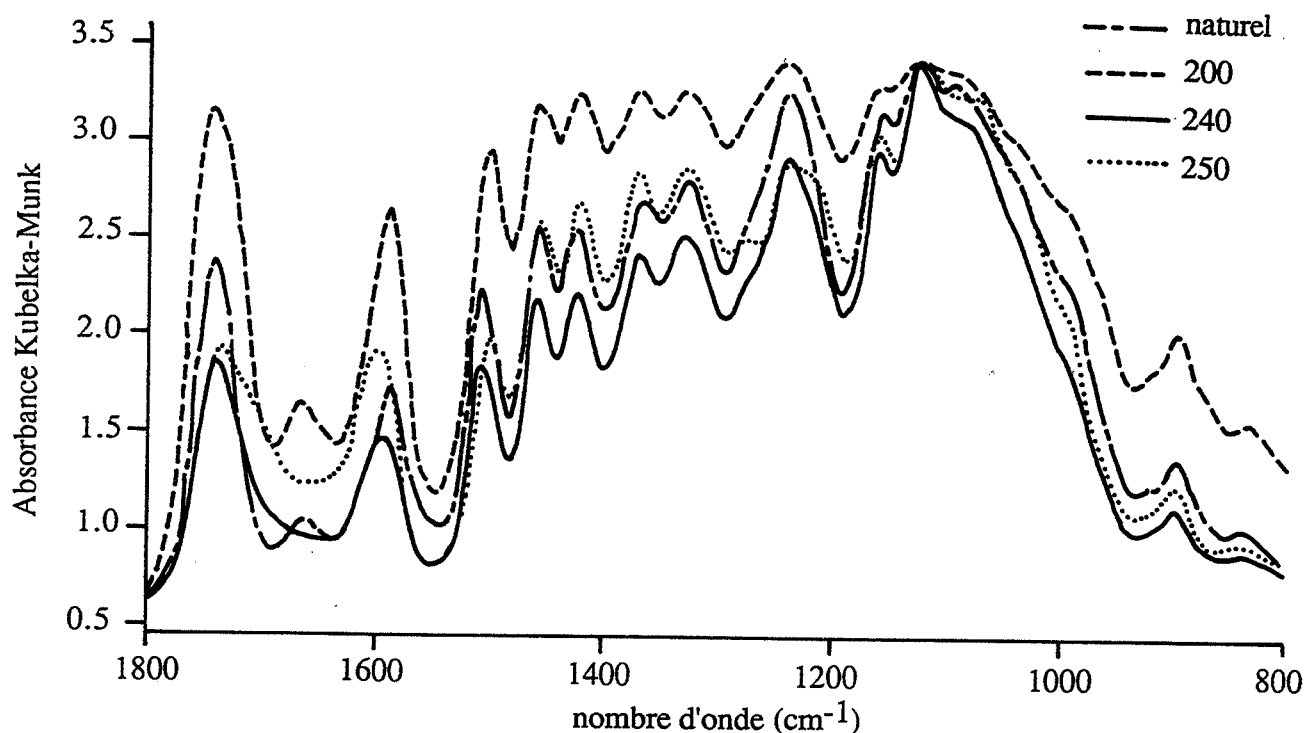


Fig. III.B.17. : Spectres de poudres de bois de hêtre naturel et traité à différentes températures (temps de séjour de 15 min)

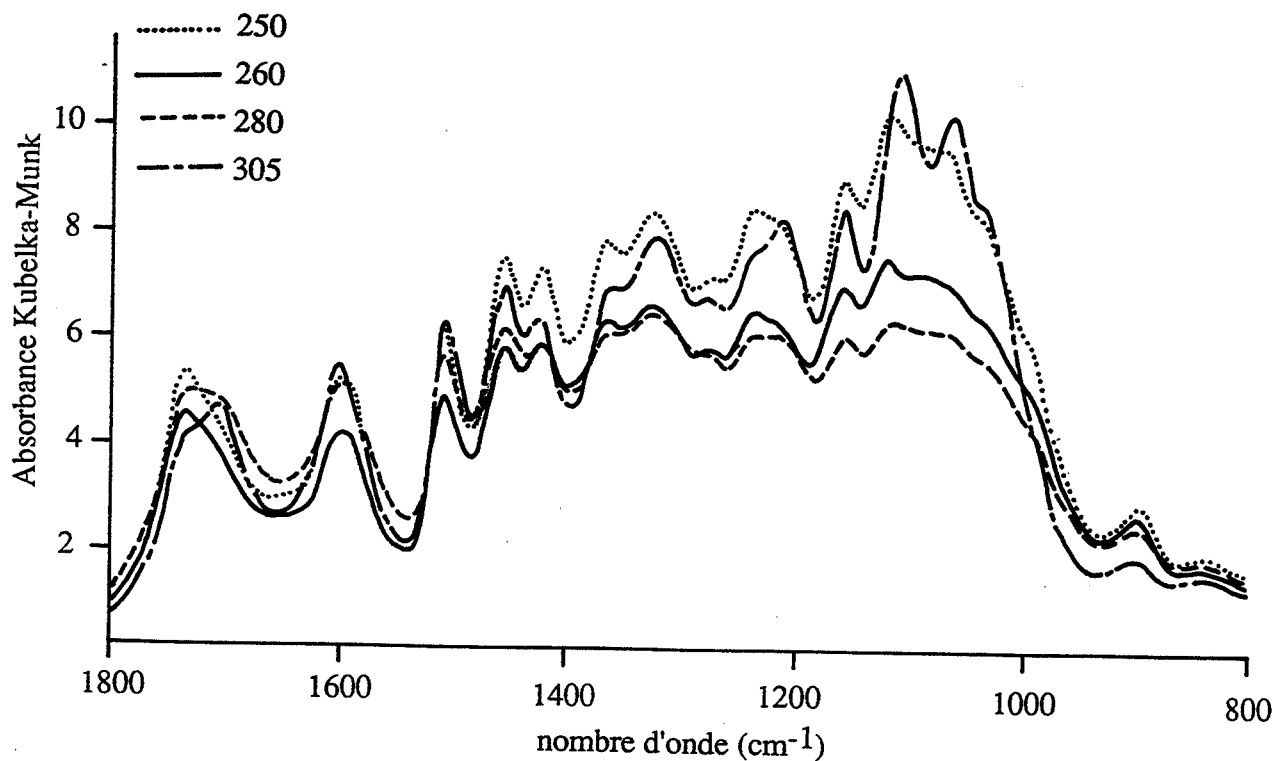


Fig. III.B.18. : Spectres de poudres de bois de hêtre traité à différentes températures (temps de séjour de 15 min)

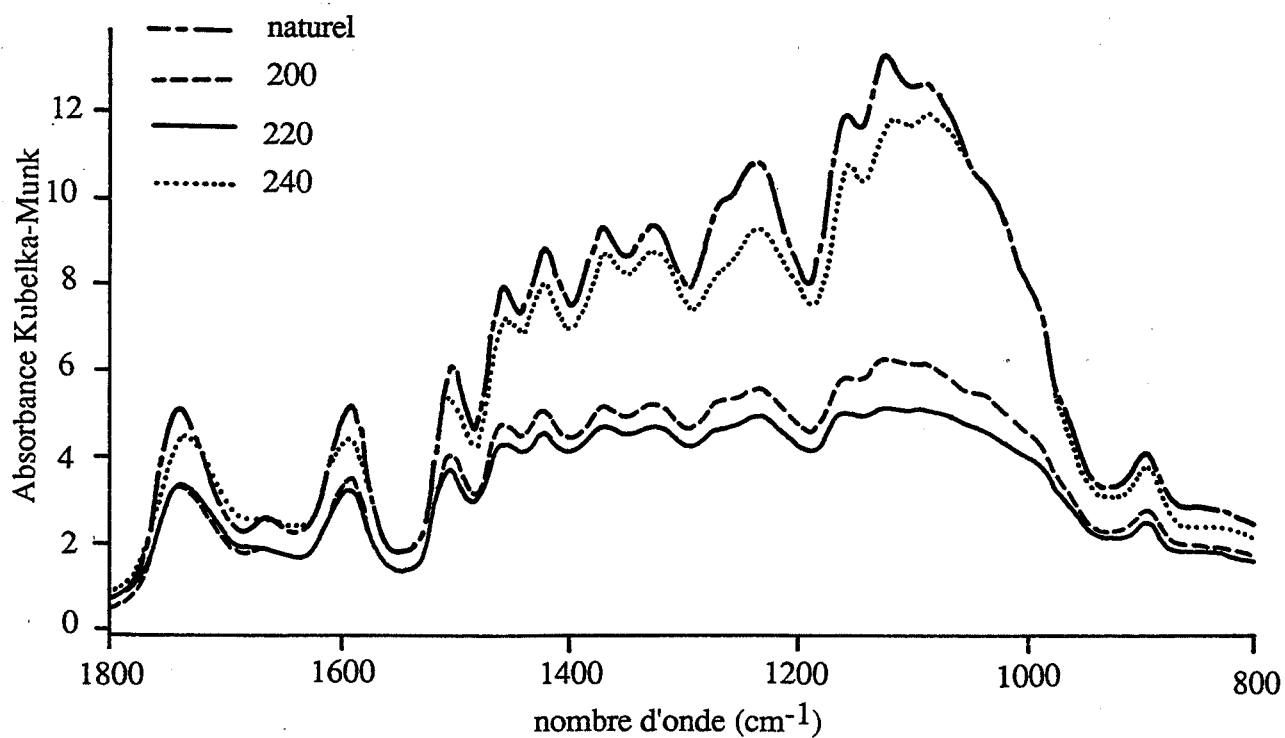


Fig. III.B.19. : Spectres de poudres de bois de peuplier naturel et traité à différentes températures (temps de séjour de 15 min)

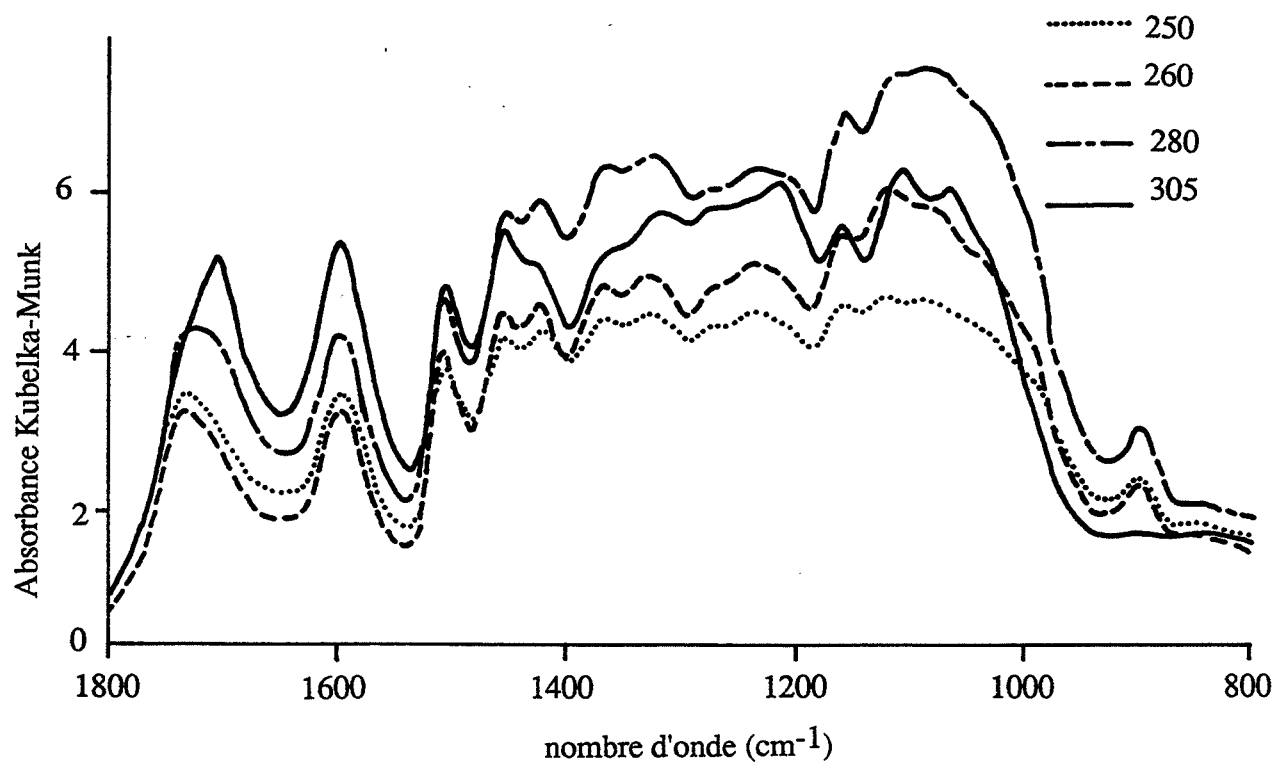


Fig. III.B.20. : Spectres de poudres de bois de peuplier naturel et traité à différentes températures (temps de séjour de 15 min)

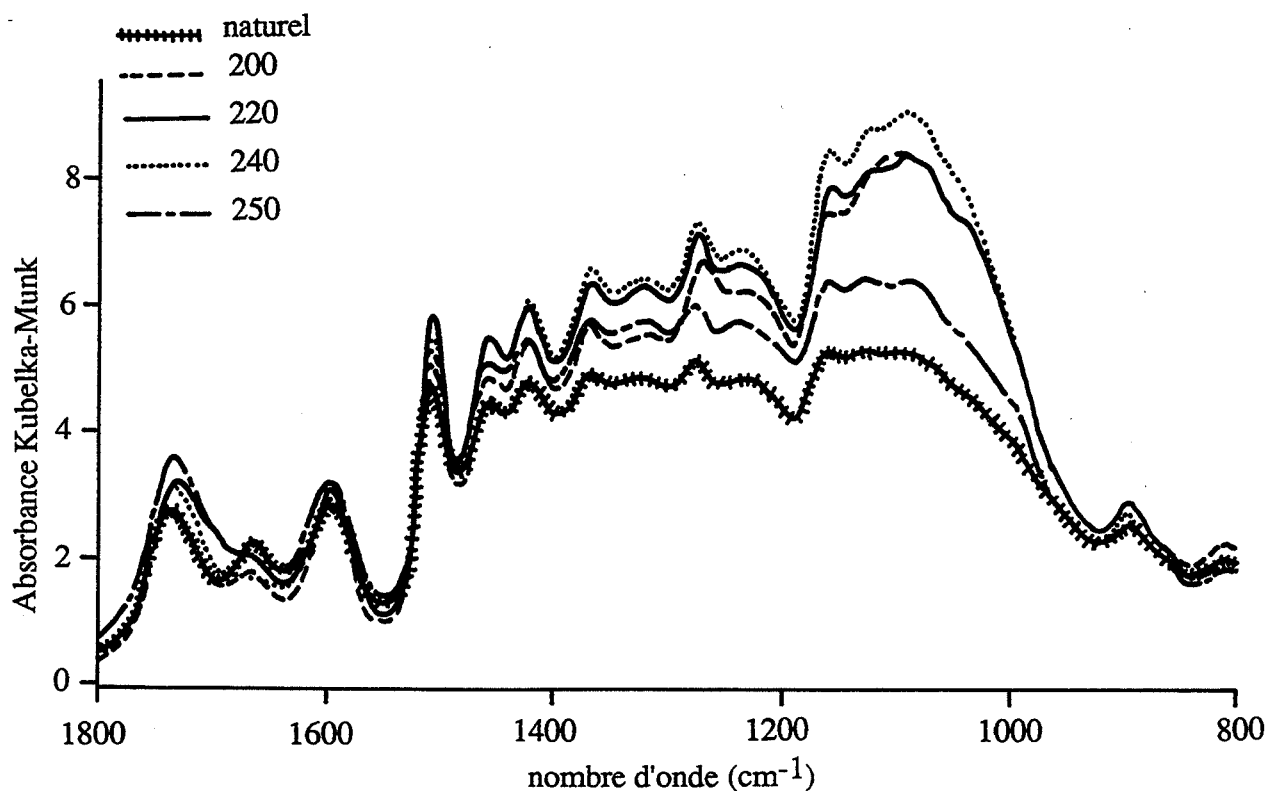


Fig. III.B.21. : Spectres de poudres de bois de pin naturel et traité à différentes températures (temps de séjour de 15 min)

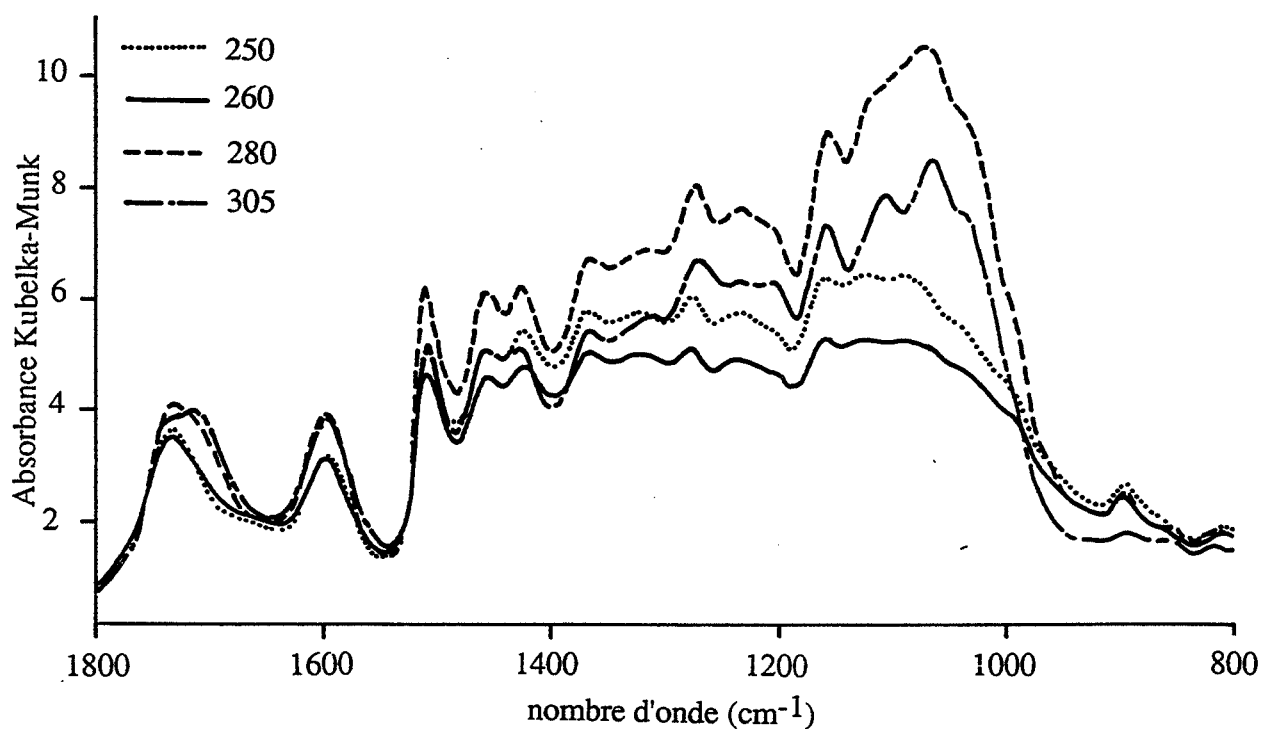


Fig. III.B.22. : Spectres de poudres de bois de pin traité à différentes températures (temps de séjour de 15 min)

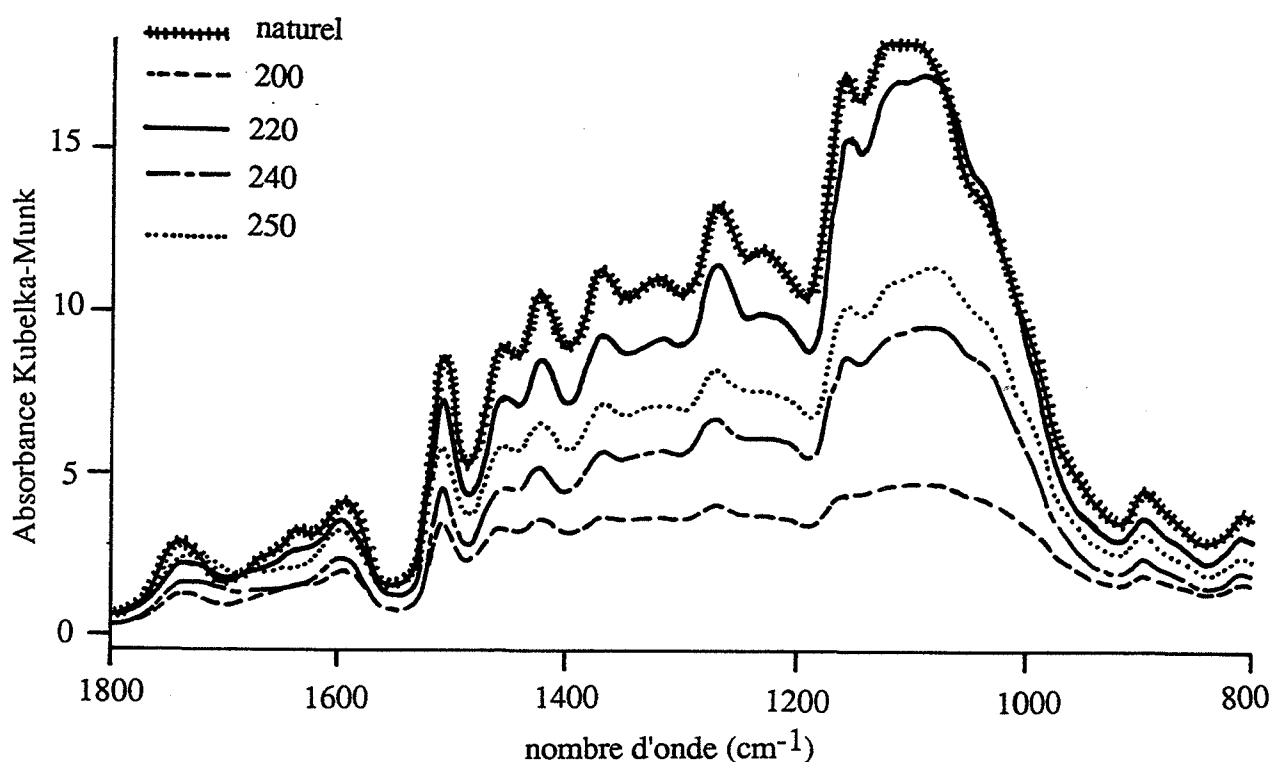


Fig. III.B.23. : Spectres de poudres de bois de douglas naturel et traité à différentes températures (temps de séjour de 15 min)

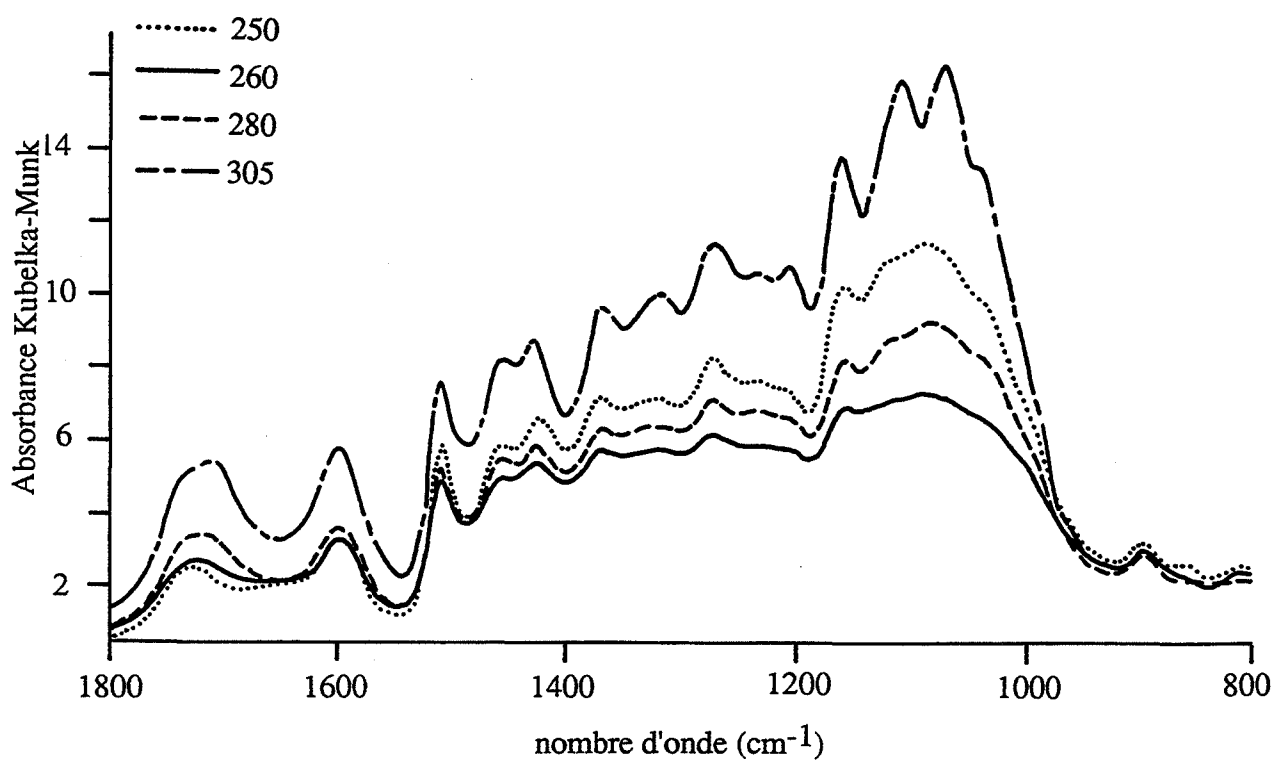


Fig. III.B.24. : Spectres de poudres de bois de douglas traité à différentes températures (temps de séjour de 15 min)

ANNEXE III.C. LA DIFFRACTION DES RAYONS X

Les rayons X sont sensibles à la répartition des atomes dans la maille cristalline du solide. Ainsi, les phénomènes qui affectent la maille cristalline ou la répartition spatiale des atomes pourront se manifester sur un diagramme de rayons X.

Trois types d'application :

- détermination de la maille cristalline
- étude de la cristallinité
- étude des orientations cristallographiques (des fibres de cellulose par exemple).

Principe de l'appareil de diffraction des rayons X (RX)

L'appareil nécessite quatre parties :

- une source de radiation, consistant en un tube de rayon X et un générateur haut voltage,
- un diffractomètre,
- un porte échantillon à 2 axes DOSOPHATEX,
- un détecteur et un compteur.

- Générateur et tube de rayon X

La fonction du générateur et du tube de rayon X est de produire une source de radiation stable. Le tube de RX consiste en un filament et une anode.

Un courant passe à travers le filament qui rayonne et émet des électrons (cathode). Ces derniers sont accélérés vers l'anode grâce à un haut potentiel (30 à 60 kV). Moins de 1% des électrons sont convertis en RX, les autres donnent de la chaleur; l'anode est refroidie.

Le filament est localisé dans un cylindre de Wehnelt pour assurer un faisceau d'électron focalisé.

Le rayonnement de RX sort du tube de RX par une fenêtre de béryllium puis passe dans un assemblage de filtres dont le but est d'obtenir une radiation partiellement monochromatique.

- Diffractomètre

Un faisceau de RX arrive sur l'échantillon après être passé dans une fente verticale et une fente horizontale. Il est diffracté puis est recueilli par le détecteur.

- Détecteur et équipement de comptage

Le détecteur à gaz convertit les photons de RX en impulsions qui sont comptées et traitées numériquement pour fournir des diagrammes de diffraction.

Annexe III.D.: La chromatographie liquide appliquée aux sucres

III.D.1. L'analyse en HPLC

Plusieurs techniques analytiques peuvent être utilisées pour la séparation et la détermination des sucres. Outre les analyses enzymatiques ou chimiques, elles incluent diverses méthodes chromatographiques.

Si la chromatographie sur papier ou couches minces (plaques polyamide ou silice) permet de bonnes résolutions des principaux oses et holosides, elle nécessite une durée d'analyse assez longue (4 à 5 heures) et de nombreuses manipulations. De plus, elle conduit plus difficilement à une estimation quantitative.

La chromatographie gazeuse (C.P.G.) s'est avérée efficace pour l'analyse des sucres mais les hydrates de carbone ne supportent pas les températures usuelles de travail (autour de 225°C), ils doivent être modifiés en dérivés triméthylsilyléther ou en acétate d'alditol. Mais au cours des traitements, les sucres peuvent subir des modifications qu'il est difficile de maîtriser.

Comme alternative à la C.P.G., plusieurs systèmes de chromatographie basse pression ont été développés. Mais les analyses demeurent fort longues.

Avec les progrès de la chromatographie liquide haute pression (H.P.L.C.), plusieurs colonnes pour l'analyse des sucres sont commercialisées.

- Les colonnes

Les colonnes à base de silice ne permettent pas une séparation satisfaisante entre glucose, mannose et galactose lors de dosages quantitatifs.

La colonne doit être capable d'analyser les sucres du bois avec une grande variété de taux d'un sucre à l'autre. La société BioRad propose deux colonnes échangeuses d'ions et contenant des ions métalliques pour l'analyse des monosides : l'HPX87H et l'HPX87P. Ces deux colonnes ont une matrice copolymère: styrène-divinylbenzène sulfonée sur laquelle sont fixés des ions H^+ pour la première et Pb^{2+} pour la deuxième.

Mais la colonne HPX87P ne sépare pas bien les couples glucose/xylose et galactose/mannose contrairement à l'HPX87H.

Le mécanisme de séparation des sucres est basé sur la formation de complexes entre les sucres et le Pb^{2+} de la phase stationnaire. Les atomes d'oxygène des groupements hydroxyles des molécules de sucre se fixent sur les cations Pb^{2+} . Suivant la configuration du sucre (atome

d'oxygène en position équatoriale ou axiale), les complexes formés auront une stabilité plus ou moins importante. Pour avoir formation de complexes, un ou plusieurs enchaînements d'atome d'oxygène doivent être dans les positions successives axiale-équatoriale-axiale. Ce mécanisme permet ainsi une bonne séparation des sucres. Cette colonne n'est pas compatible avec les anions qui détérioreraient la colonne d'où l'emploi d'une précolonne Carbo P.

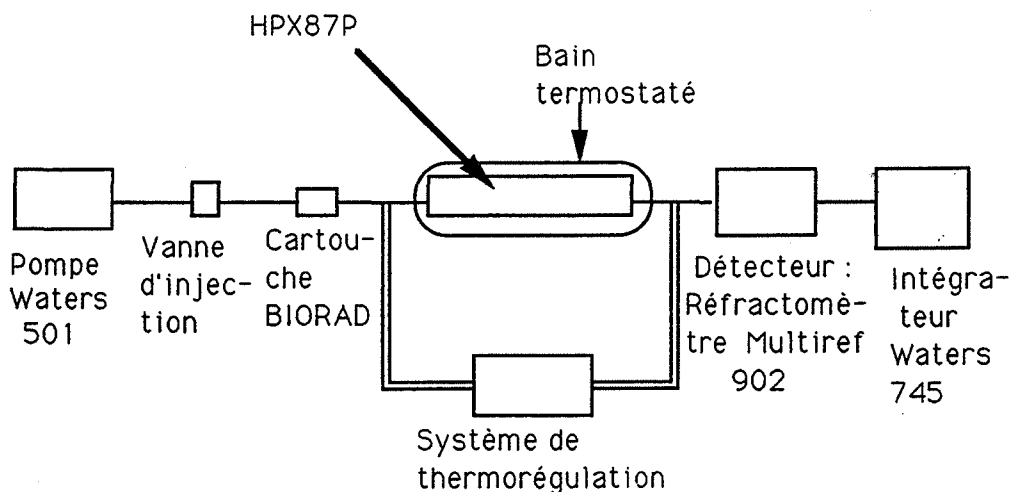


Fig. III.D.1. Schéma de l'appareillage d'HPLC.

- Le système de détection

Il est très difficile de détecter les sucres en spectrophotométrie UV. Ainsi, malgré son manque de sensibilité, le réfractomètre est le système de détection le plus employé pour l'analyse des sucres. Celui utilisé est un réfractomètre différentiel "Multiref 902" d'Optilab (Tecator), se servant d'un interféromètre pour la mesure de la différence d'indice de réfraction entre une cellule échantillon et une cellule référence (Fig. III.D.2.).

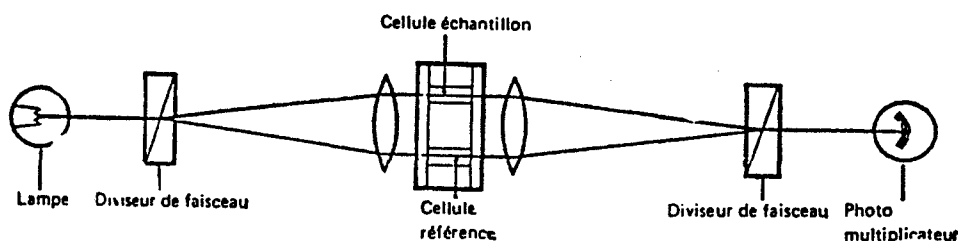


Fig. III.D.2. Schéma du fonctionnement du réfractomètre.

Lorsque les deux cellules sont parcourues par un même solvant ou par deux produits ayant même indice de réfraction, la lumière met exactement le même temps pour parcourir les deux cellules. Le faisceau interféré est identique au faisceau incident.

Par contre lorsque la cellule échantillon est parcourue par un sucre d'indice différent de celui du solvant placé dans la cellule de référence, l'indice dans la cellule échantillon augmente, la vitesse de la lumière diminue et il existe alors une différence de marche α entre les deux faisceaux parcourant les cellules au moment où ils interfèrent. Ceci provoque un changement d'intensité au niveau du photomultiplicateur.

Le but du réfractomètre est de mesurer la différence entre l'indice de l'échantillon n et celui de la référence n_0 .

$$n - n_0 = \frac{\alpha}{360} \frac{\lambda_{\text{vac}}}{L} \quad (\text{A42})$$

α : déphasage

L : trajet lumineux dans la cellule de mesure

λ_{vac} : longueur d'onde de la lumière utilisée pour la mesure ($\lambda = 546 \text{ nm}$).

Dans notre cas L est égal à 10 mm donnant un indice de réfraction pleine échelle de 10^{-5} , (sensibilité 100) à $2 \cdot 10^{-7}$ (sensibilité 2). (10^{-8} unité d'indice correspond à une concentration d'environ 1 mg d'un sel minéral dans 20l d'eau ou à un changement de température d'à peu près 10^{-4}°C pour l'eau).

Les conditions opératoires que nous avons ne nous ont pas permis de travailler à si basse concentration. La sensibilité de l'appareil que nous avons pu utiliser était comprise entre 20 et 100.

-L'intégrateur

Etant donné qu'un étalon interne est incorporé aux échantillons, la méthode d'étalonnage interne est utilisée au niveau de l'intégrateur.

Les résultats sont donnés directement en pourcentage de chacun des sucres contenus dans le bois sec.

$$\text{conc } i = \frac{is}{Sa} \frac{\text{RFi (Aire } i)}{\text{RFis (Aire is)}} 100 \quad (\text{A43})$$

conc i : pourcentage en sucre i de l'échantillon à doser

is : quantité d'étalon interne contenue dans l'échantillon

Sa : quantité d'échantillon (masse de bois sec hydrolysé) (même unité que is)

RFis : facteur de réponse de l'étalon interne

RFi : facteur de réponse du sucre i

Aire i : aire du sucre i

Aire is : aire de l'étalon interne

Les facteurs de réponse sont calculés grâce à un calibrage de chacun des sucres en concentration connue dans une solution étalon contenant l'étalon interne :

$$RF_i = \frac{\text{conc } i}{\text{Aire } i} \frac{\text{Aire is}}{\text{conc is}} \quad (A44)$$

RF_i : facteur de réponse du sucre i

Aire i : Aire du composé sucre i

Aire is : Aire de l'étalon interne

conc i : concentration du sucre i

conc is : concentration de l'étalon interne.

III.D.2. Application de la loi de Student Fischer pour comparer deux moyennes

Pour comparer les moyennes de populations nous pouvons appliquer la loi de Student Fischer. Il faut vérifier si ces populations suivent une loi normale. Pour cela, il faut calculer la valeur d'écart de la valeur obtenue (t) pour chaque valeur d'une population donnée.

Ensuite il faut tracer chaque valeur de la population en fonction de t. Si une droite est obtenue, alors la loi de Student Fischer peut être utilisée. Deux exemples sont donnés pour une population correspondant au pourcentage de glucose du bois naturel de hêtre (Fig. III.D.3.) et une autre population correspondant au pourcentage d'arabinose du bois naturel de hêtre (Fig. III.D.4).

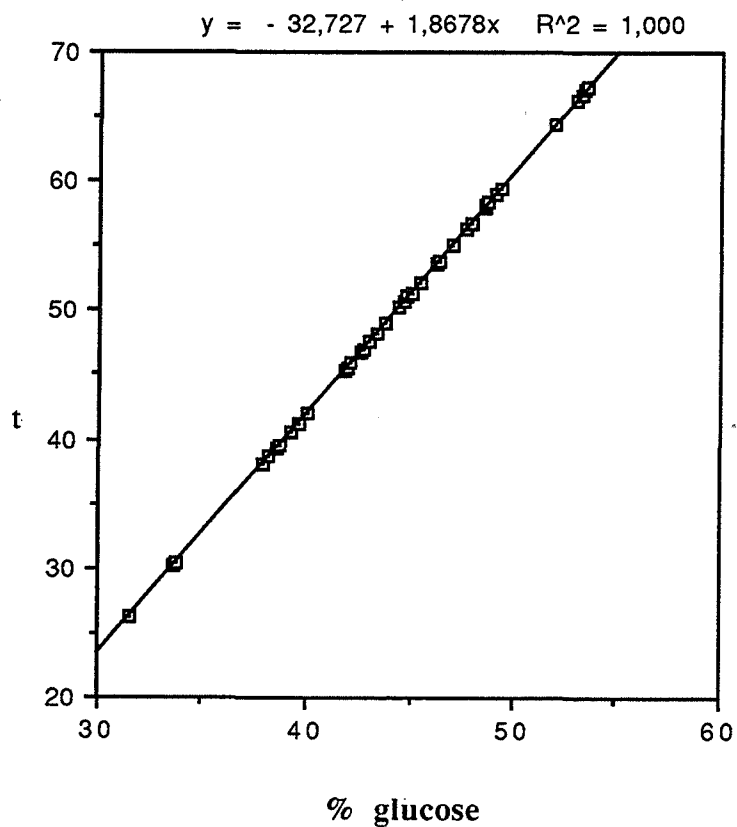


Fig. III.D.3. : Valeur d'écart de la valeur obtenue en fonction du pourcentage de glucose (hêtre naturel)

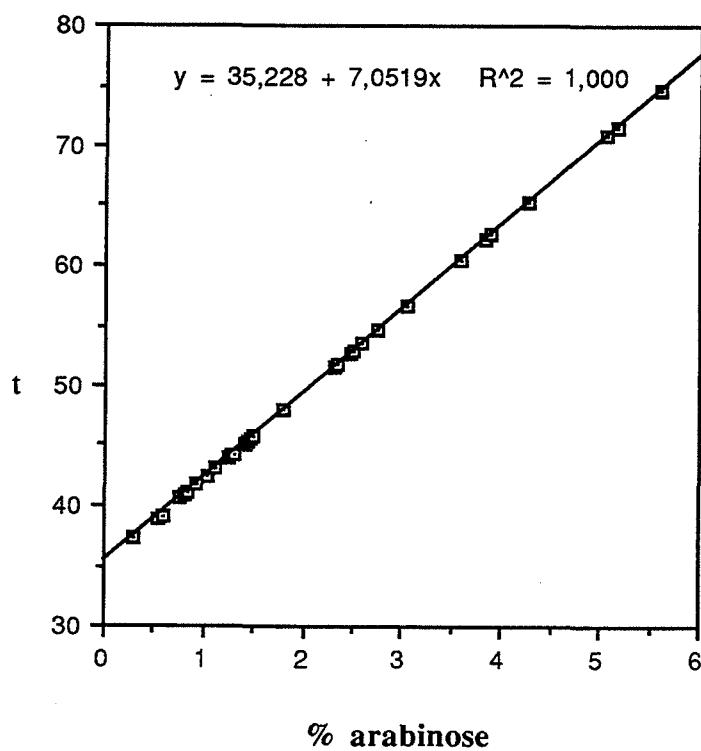


Fig. III.D.4. : Valeur d'écart de la valeur obtenue en fonction du pourcentage d'arabinose (hêtre naturel)

ANNEXE IV.A. : HYGROSCOPIE DU BOIS

IV.A.1. Influence du traitement thermique sur les humidités du bois de plusieurs essences (à 20°C)

	HR 52 %				HR 66 %				HR 75 %				HR 83 %			
	H	PP	P	D	H	PP	P	D	H	PP	P	D	H	PP	P	D
naturel	10,8 (0,5)	8 (1)	9,8 (0,1)	9,5 (0,1)	12,6 (0,3)	11,1 (0,1)	12,3 (0,1)	12 (0,1)	13,7 (0,5)	14,3 (0,1)	15,7 (0,1)	15,4 (0,1)	15 (0,1)	15,9 (0,1)	17,5 (0,2)	16,7 (0,1)
220		5,9 (0,2)	6,9 (0,1)	7,2 (0,1)		7,3 (0,2)	8,6 (0,1)	9,3 (0,1)		11,1 (0,1)	12,9 (0,2)	12,9 (0,1)		12,2 (0,1)	14 (0,1)	13 (0,1)
240	6,9 (0,1)	4,6 (0,1)	5,5 (0,1)	6,6 (0,1)	7,5 (0,1)	5,5 (0,1)	6,9 (0,1)	8,5 (0,1)	8 (0,1)	9,5 (0,1)	11,5 (0,1)	11,2 (0,2)	8,6 (0,2)	10,3 (0,1)	12,5 (0,1)	12,1 (0,1)
250	6,2 (0,1)				6,7 (0,1)				7,2 (0,1)				8,1 (0,1)			
260	5,9 (0,2)	3,6 (0,2)	4,5 (0,1)	5,3 (0,1)	6,4 (0,2)	4,4 (0,2)	5,6 (0,1)	6,8 (0,1)	6,9 (0,2)	8 (0,2)	9,8 (0,1)	9,5 (0,3)	7,6 (0,3)	8,4 (0,2)	10,5 (0,1)	10,2 (0,3)

Tableau IV.A.1. Humidité du bois de hêtre (H), peuplier (PP), pin (P) et douglas (D) en fonction de l'humidité relative (HR) à 20°C

Soient deux populations suivant une loi normale et définies par :

	Moyenne	Ecart-type	nombre d'échantillon
Population 1 :	m_1	σ_1	n_1
Population 2 :	m_2	σ_2	n_2

Nous calculons :

$$\sigma^2 = \frac{n_1\sigma_1^2 + n_2\sigma_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (\text{A45})$$

$$\text{et } t = \frac{|m_1 - m_2|}{\sigma \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (\text{A46})$$

Nous consultons ensuite la table de Student Fisher à la ligne correspondant au nombre de degré de liberté $n_1 + n_2 - 2$. Au seuil $t_p = n \%$, nous lisons la valeur t_0 .

Si $t \text{ calculé} > t_0$, il y a moins de $n \%$ de chance que nous ayons pu obtenir cette valeur de t tout en ayant deux populations qui ont la même moyenne, il est préférable alors de refuser l'hypothèse d'égalité des moyennes.

Si $t \text{ calculé} < t_0$, nous pouvons admettre que les deux populations normales sont statistiquement identiques.

IV.A.2. Reprises d'humidité par diffusion longitudinale ou transversale de bois de hêtre, peuplier, pin et douglas traités à 220°C (15min)
Humidité relative de 45 à 55% à 20°C

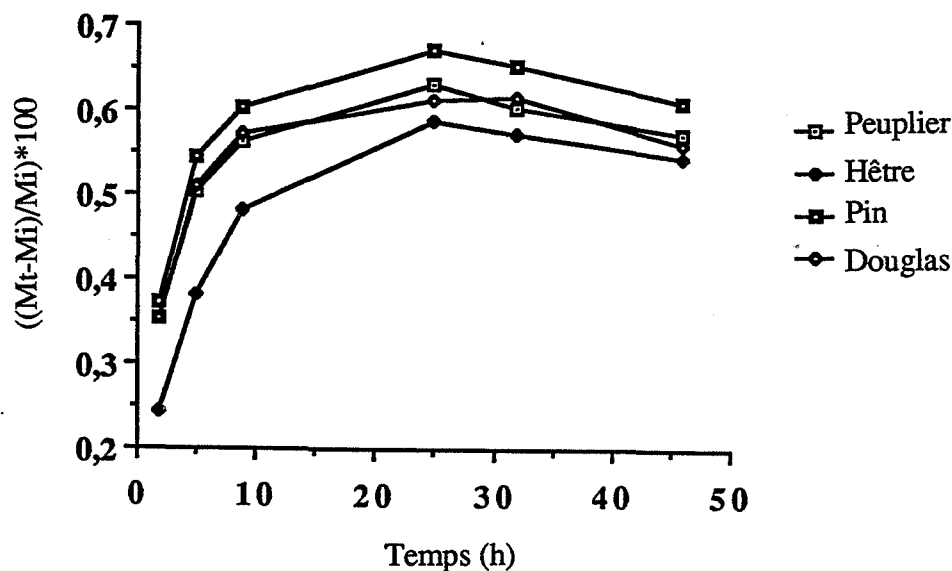


Fig. IV.A.1. : Reprise d'humidité par diffusion longitudinale du bois de plusieurs essences naturel et traité à 220°C (temps de séjour de 15 min) - (Mi: masse initiale, Mt: masse au temps t) (Pesées des échantillons réalisées au-dehors de l'enceinte climatique)

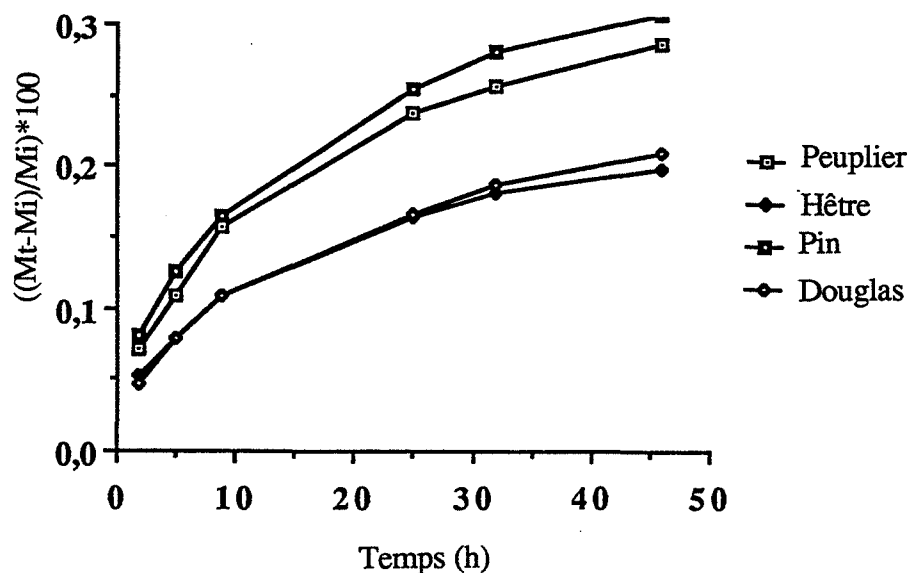


Fig. IV.A.2. : Reprise d'humidité par diffusion transversale du bois de plusieurs essences naturel et traité à 220°C (temps de séjour de 15 min) - (Mi: masse initiale, Mt: masse au temps t) (Pesées des échantillons réalisées au-dehors de l'enceinte climatique)

IV.A.3. Reprises d'humidité par diffusion longitudinale de bois de hêtre naturel et traité à différentes températures (15min) pour plusieurs domaines d'humidité relative (à 20°C)

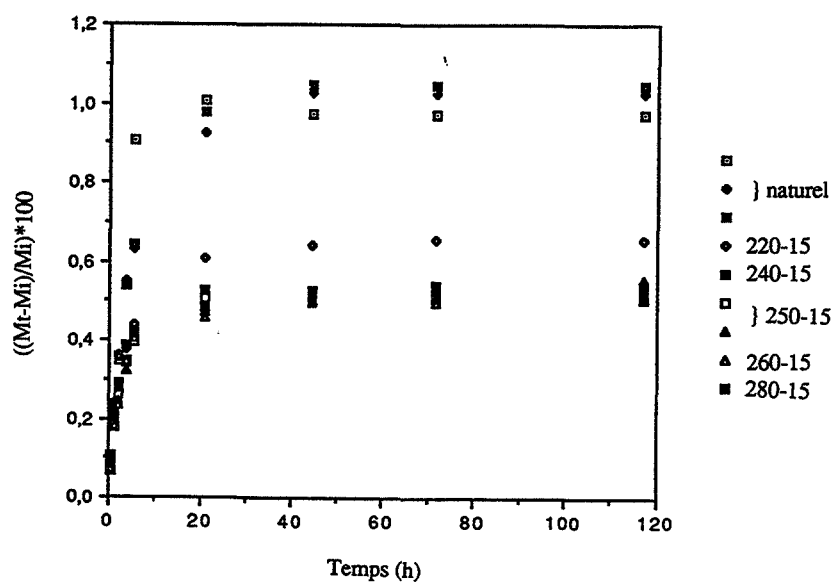


Fig. IV.A.3. : Reprise d'humidité par diffusion longitudinale du bois de hêtre naturel et traité à différentes températures (temps de séjour de 15 min)- Domaine d'humidité relative de 52 à 66% (à 20°C) - (Mi: masse initiale, Mt: masse au temps t)

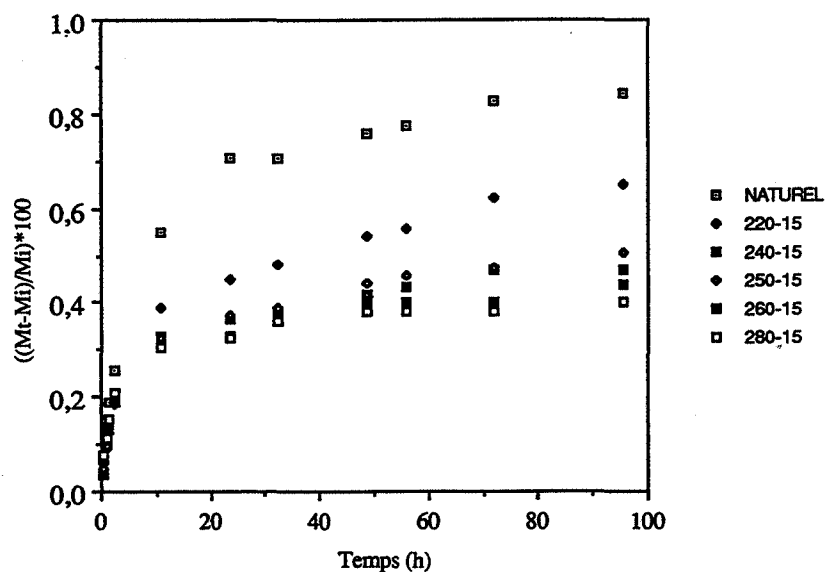


Fig. IV.A.4. : Reprise d'humidité par diffusion longitudinale du bois de hêtre naturel et traité à différentes températures (temps de séjour de 15 min)- Domaine d'humidité relative de 66 à 75% (à 20°C) - (Mi: masse initiale, Mt: masse au temps t)

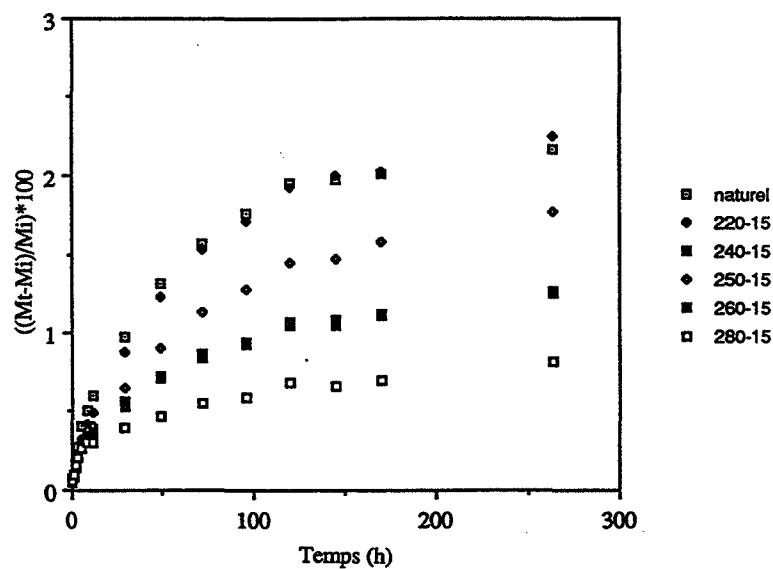


Fig. IV.A.5. : Reprise d'humidité par diffusion longitudinale du bois de hêtre naturel et traité à différentes températures (temps de séjour de 15 min)- Domaine d'humidité relative de 75 à 83% (à 20°C) - (Mi: masse initiale, Mt: masse au temps t)

IV.A.4. Détermination des coefficients de diffusion longitudinaux du bois de hêtre pour différents domaines d'humidité relative (à 20°C)

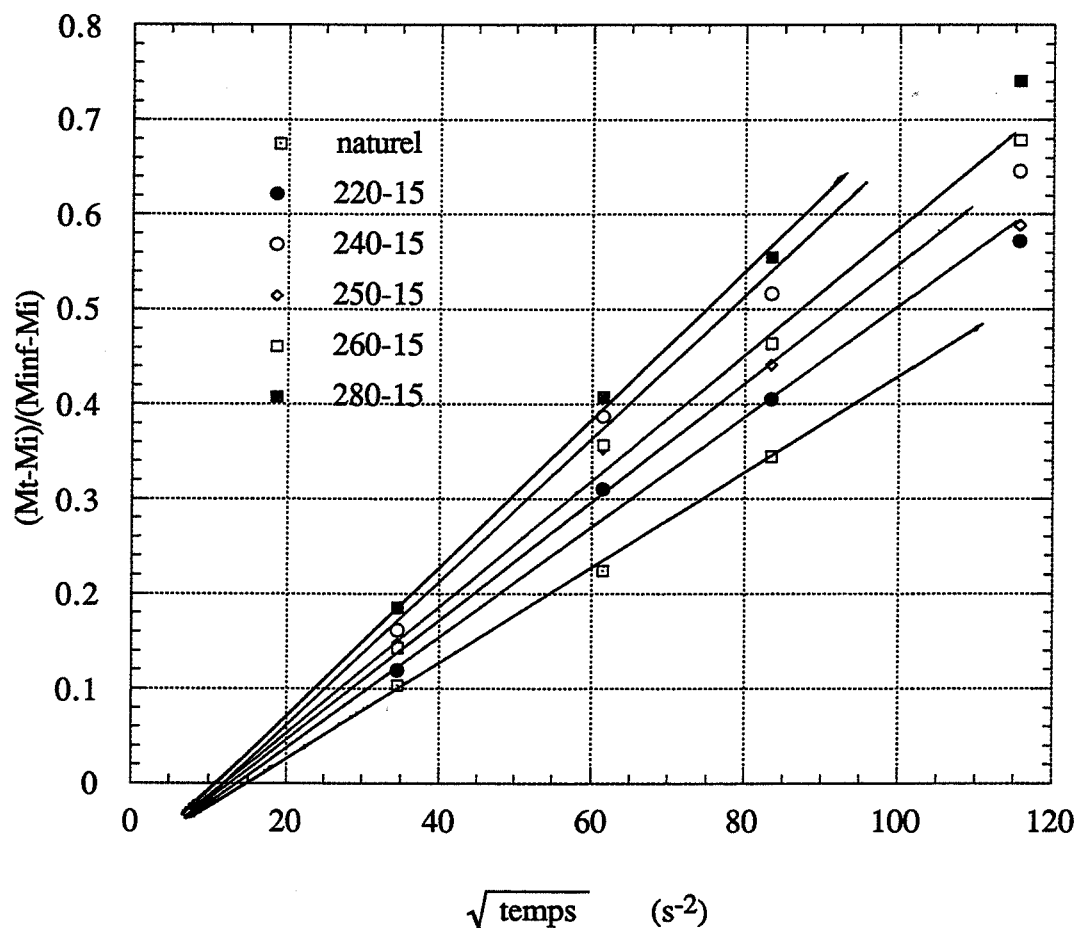


Fig. IV.A.6. : Représentation du rapport de la variation de masse au temps t et de la variation de masse à l'équilibre en fonction de la racine carrée du temps - Domaine d'humidité relative de 52 à 66% (à 20°C) - (M_i : masse initiale, M_t : masse au temps t , M_{inf} : masse au palier).

Les coefficients de diffusion longitudinaux du bois de hêtre naturel et traité à différentes températures (temps de séjour de 15 min) sont représentés par la pente des droites.

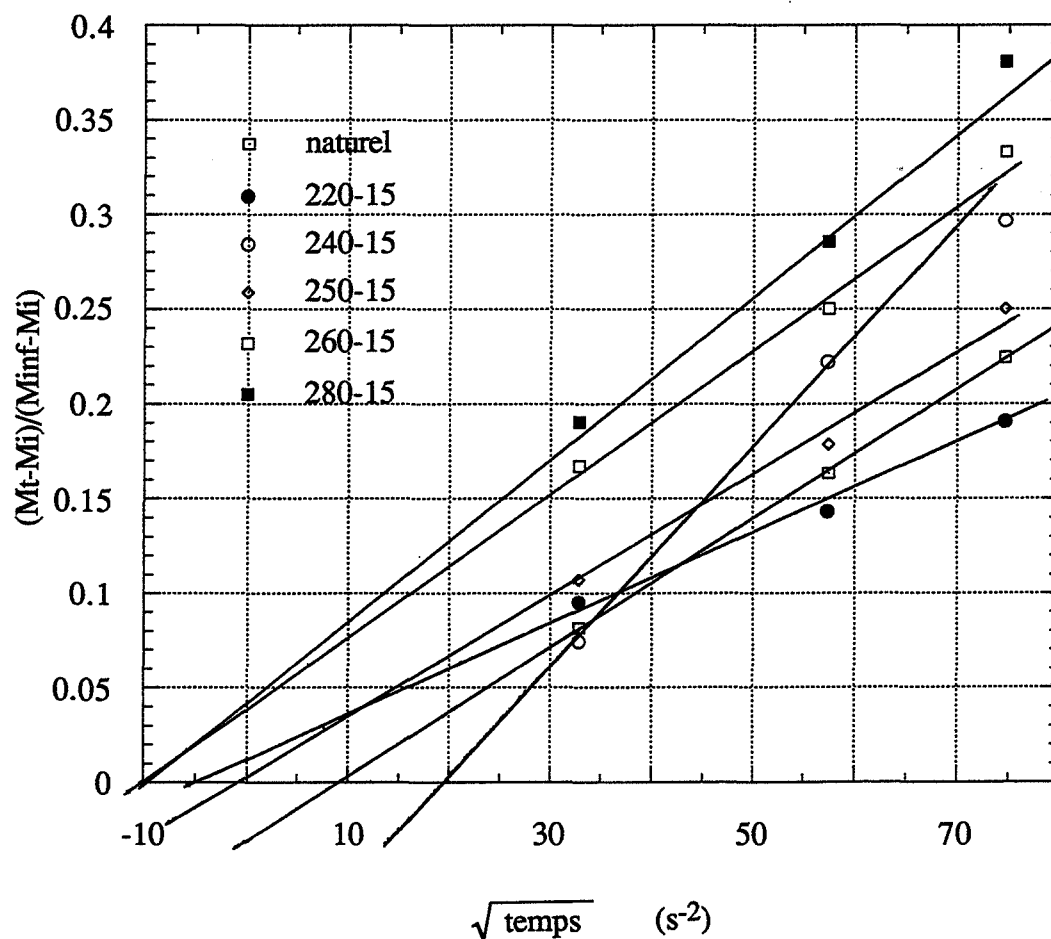


Fig. IV.A.7. : Représentation du rapport de la variation de masse au temps t et de la variation de masse à l'équilibre en fonction de la racine carrée du temps - Domaine d'humidité relative de 66 à 75% (à 20°C) - (M_i : masse initiale, M_t : masse au temps t , M_{inf} : masse au palier). Les coefficients de diffusion longitudinaux du bois de hêtre naturel et traité à différentes températures (temps de séjour de 15 min) sont représentés par la pente des droites.

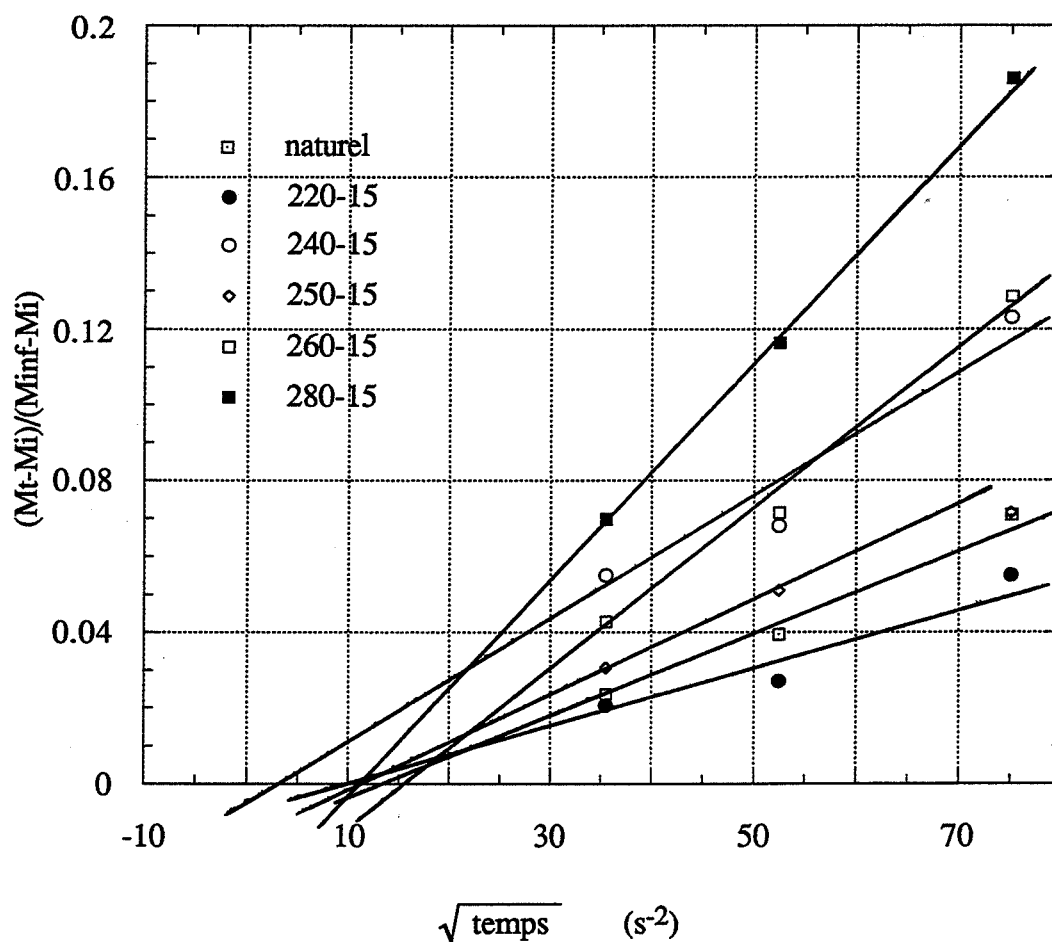


Fig. IV.A.8. : Représentation du rapport de la variation de masse au temps t et de la variation de masse à l'équilibre en fonction de la racine carrée du temps - Domaine d'humidité relative de 75 à 83% (à 20°C) - (M_i : masse initiale, M_t : masse au temps t , M_{inf} : masse au palier).

Les coefficients de diffusion longitudinaux du bois de hêtre naturel et traité à différentes températures (temps de séjour de 15 min) sont représentés par la pente des droites.

Annexe IV.B : La microscopie électronique

IV.B.1. La microscopie électronique

La microscopie électronique permet de distinguer des structures très fines puisque le pouvoir séparateur est inférieur à 5 Å. Deux groupes de techniques existent : celle de microscopie électronique par balayage et celle par transmission.

IV.B.1.1. Microscopie électronique par balayage

Le principe repose sur le fait que la surface d'un échantillon massif balayé par un faisceau d'électron réémet un certain nombre d'électrons secondaires. Le faisceau d'électrons secondaires recueilli est amplifié et fait varier un deuxième faisceau d'électrons qui balaye un écran de télévision. Lorsqu'il y a synchronisation entre les deux faisceaux, il se constitue une image en noir et blanc sur l'écran du récepteur TV.

La constitution des images est améliorée si une métallisation de l'échantillon est réalisée.

Des tensions d'accélération des électrons faibles sont utilisées pour limiter la pénétration des électrons. La résolution est de l'ordre de 250 Å.

IV.B.1.2. Microscopie électronique par transmission

En microscopie électronique, un faisceau d'électron est utilisé pour la constitution des images. Le faisceau d'électron émis subit des modifications réalisées par des bobines qui le concentre ou l'étaie sur un point. Le dispositif est placé dans une enceinte où un vide poussé permet le déplacement des électrons: c'est le canon à électron (Fig. IV.B.1).

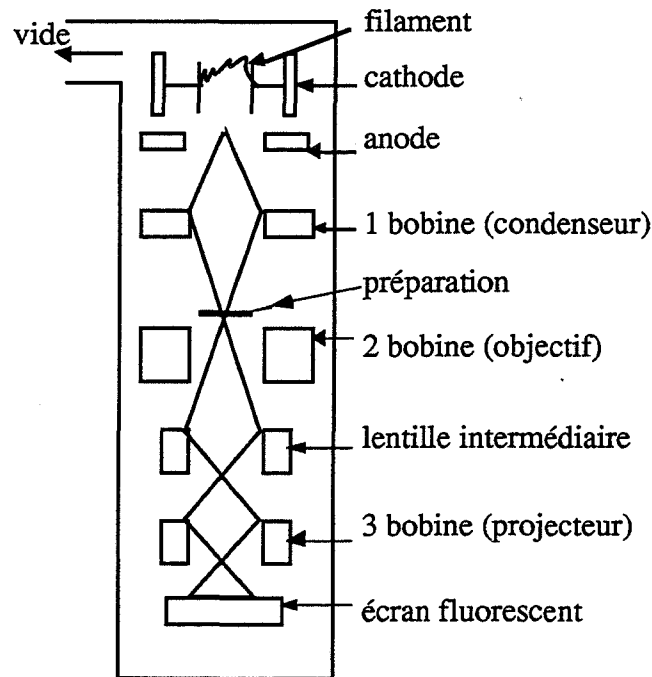


Fig. IV.B.1. : Schéma de principe d'un canon à électron

La lentille intermédiaire permet d'augmenter ou de diminuer les grossissements en jouant sur la largeur du faisceau d'électron.

Les images données par le microscope électronique se constituent sur un écran situé à la base du canon à électron recouvert de matière fluorescente. Ces images sont en noir et blanc. En effet, lorsque les électrons rencontrent la préparation, certains sont repoussés par les atomes de numéro atomique élevé, et d'autres la traverse. Ces derniers sont alors projetés sur l'écran émettant une fluorescence caractéristique. Les structures ayant repoussé les électrons apparaîtront sombres sur l'écran par comparaison aux territoires cellulaires qui ont été traversés par les électrons.

Sous l'échauffement de la préparation du fait du bombardement électronique, les échantillons doivent être préparés.

De plus, du fait du faible pouvoir de pénétration des électrons, les préparations doivent avoir une épaisseur inférieure à 1000 Å. L'observation sera possible que si les spécimens présentent un contraste.

IV.B.2. Préparation des coupes pour la microscopie électronique en transmission

IV.B.2.1. Préparation des échantillons

* Nettoyage

Mettre les échantillons dans le cacodylate de sodium (PM : 214,05) à 0,2M sous vide 1h car les échantillons ne doivent pas flotter.

* Post fixation dans le mélange acide osmique 2 %/cacodylate de sodium 0,2M

L'acide osmique qui repousse les électrons réalise en même temps un effet de contraste.

* Rinçage dans l'eau distillée

* Déshydratation dans des bains progressif d'alcool

30°	50°	70°	95°	100°
10min	10min	10min	2x10min	3x10min

* Substitution alcool/résine spurr

1er bain : 2/3 alcool et 1/3 spurr pendant 1 h

2ème bain : 1/2 alcool et 1/2 spurr pendant 1 h

3ème bain : 1/3 alcool et 2/3 spurr pendant 1 h

* Imprégnation (un maximum de bain)

Imprégnation avec une résine epoxy de composition suivante [SPURR 69] :

- | | | |
|-------------------------------|---------------|---------------|
| (1) NSA 6,5 g | (2) ERL 2,5 g | (3) PER 1,5 g |
| (4) S1 0,1 g—> 10,6 g (≈10μl) | | |

NSA : anhydride nonenyl succinique redistillée en grade

ERL : 4-vinylcyclohexène dioxide

DER : éther diglycidique du polypropylene glycol

S1 : diméthylaminoéthanol.

- 1 bain le matin

- 1 bain l'après-midi

Les échantillons sont constamment agités.

* Inclusion : 24h dans la résine époxy à 70°

* Récupération : Prêt à la découpe

IV.B.2.2. Coupe et contraste

Les coupes ultra-fines sont déposées sur des grilles de cuivre et sont contrastées à l'acétate d'uranyle puis au citrate de plomb. le contraste consiste à intégrer des sels de métaux de numéro atomique élevé qui repousseront les électrons.

* Contraste à l'acétate d'uranyle

Acétate d'uranyle à 7 % dans le méthanol absolu

(1) Prélever à l'aide d'une pipette pasteur parfaitement propre et sèche un peu de solution que l'on filtrera par centrifugation (il reste toujours quelques impuretés en surface).

A l'aide d'une nouvelle pipette (propre et sèche) déposer dans une salière quelques gouttes de la solution filtrée.

Fermer la salière, avec une petite plaque de verre pour éviter l'évaporation.

(2) Prendre avec précaution les grilles à l'aide de pinces fines, les déposer dans la salière côté coupe vers le haut (les grilles ne flottent pas sur le méthanol), couvrir la salière avec une plaque de verre.

Temps de coloration : 10 min à l'obscurité

(3) Rincer chaque grille dans trois bains successifs de méthanol absolu. Prendre soin dans chaque pilulier contenant le méthanol de couper la surface de nombreuses fois (10 à 15 fois).

Après chaque bain, absorber l'excès de liquide retenu entre les mors de la pince, à l'aide d'un papier filtre.

(4) Placer les grilles, coupes vers le haut, sur un papier filtre dans une boîte de Pétri pour le séchage.

* Contraste au citrate de plomb

(1) Comme pour l'acétate d'uranyle et avec autant de précaution, filtrer une petite quantité de la solution de citrate de plomb. Eviter de souffler sur la solution (le CO₂ expiré provoque la formation d'un précipité de PbCO₃).

(2) A l'intérieur d'une boîte de Pétri contenant une couche de cire dentaire, déposer sur la moitié de la surface un petit bac en papier d'aluminium contenant de la soude en pastille (pour absorber le CO₂ dans l'air).

(3) Déposer sur la cire, 4 à 5 gouttes de citrate de plomb avec une pipette parfaitement propre et sèche. Faire flotter les grilles, côté coupe contre les gouttes. Soulever le moins possible le couvercle de la boîte pour introduire les grilles et éviter de souffler.

Temps de coloration : 10 min.

(4) Rincer les grilles dans un pilulier contenant une solution de soude à 0,02N préparée extemporainement (prendre soin de couper la surface plusieurs fois) puis avec l'eau distillée.

Eprouer l'excès de soude avec un papier filtre entre les mors de la pince puis faire couler sur les mors de la pince serrant la grille, de l'eau distillée filtrée contenue dans une pipette.

(5) Laisser sécher les grilles dans une boîte de Pétri sur un papier filtre, côté coupes vers le haut.

IV.B.3. Coupes transversales de hêtre et de pin observées en microscopie électronique à balayage

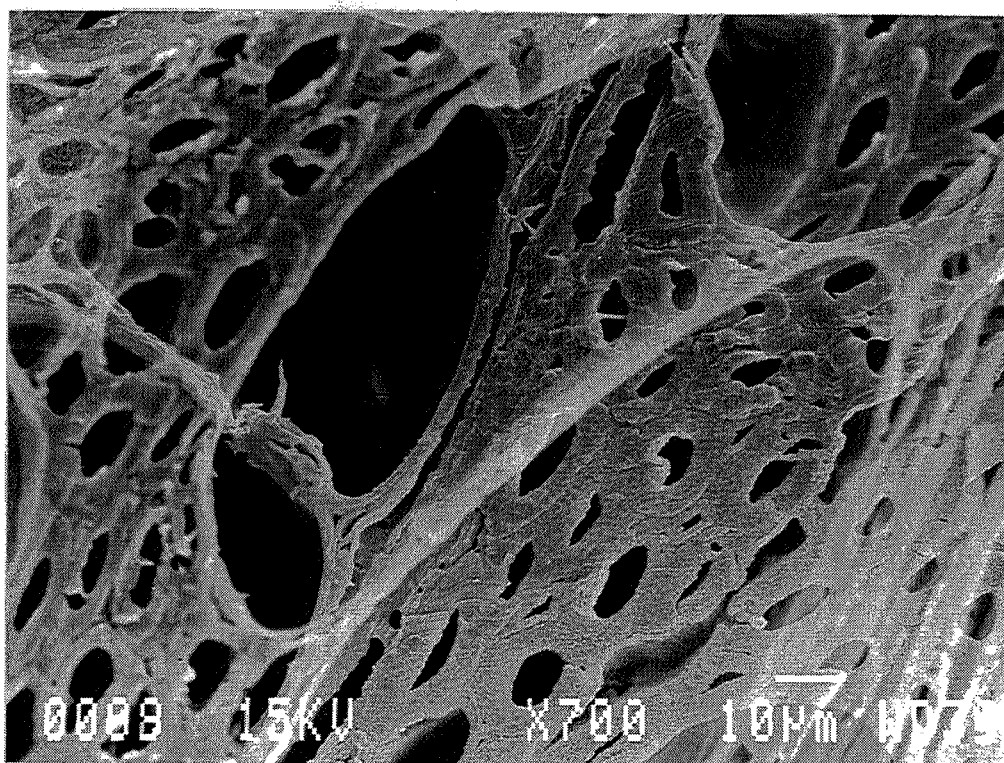


Fig. IV.B.2. : Coupe transversale de hêtre traité à 260°C pendant 15 min (x700)

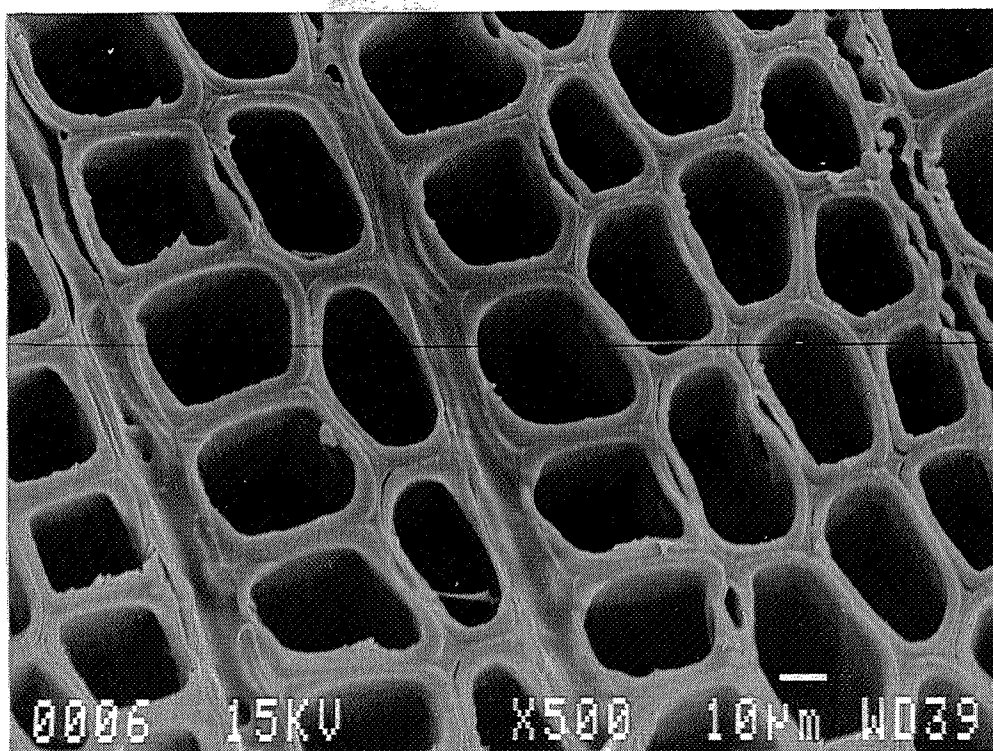


Fig. IV.B.3. : Coupe transversale de pin naturel (x500)

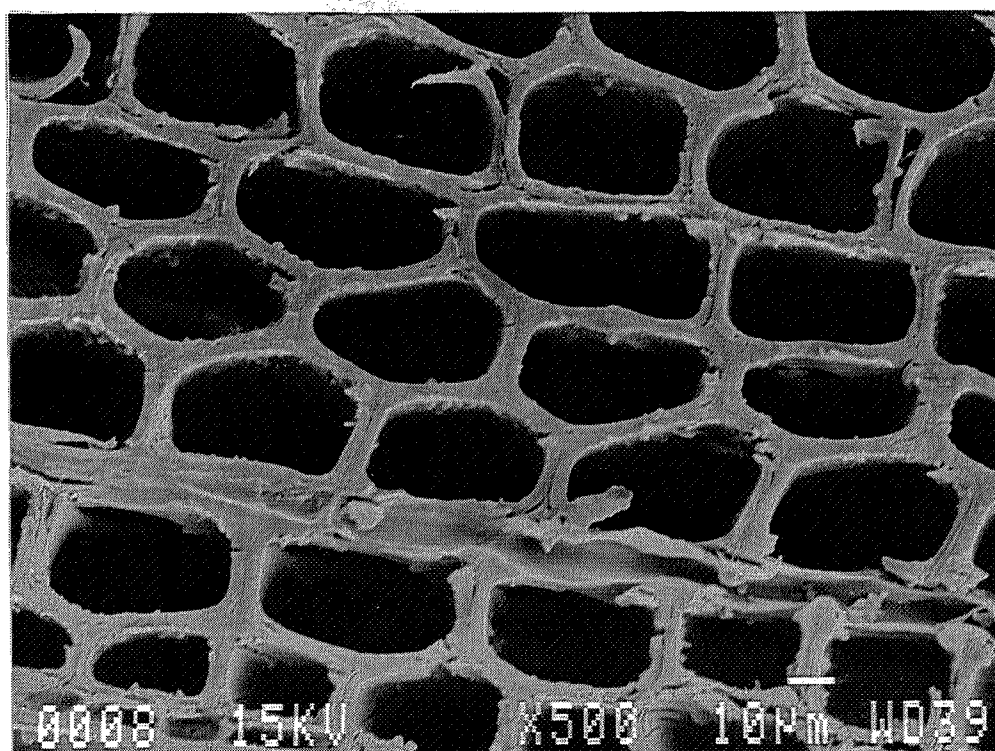


Fig. IV.B.4. : Coupe transversale de pin traité à 250°C pendant 15 min (x500)

ANNEXE IV.C : LA MESURE DE COULEUR

IV.C.1. Principe

La sensation colorée résulte de l'interprétation par le couple oeil-cerveau d'une partie du spectre lumineux (domaine du visible) qui s'étend, pour l'homme, de 400 nm (violet) à 780 nm (rouge).

La répartition spectrale de l'énergie lumineuse reçue par l'oeil est fonction:

- du spectre de la lumière incidente,
- des propriétés d'absorption, de transmission ou de réflexion de l'objet éclairé.

Dans l'oeil, la lumière incidente est reçue par les cellules en cônes et bâtonnets du fond de la rétine. L'étude de la réceptivité particulière de ces deux catégories de cellules, a permis de déterminer trois fréquences du spectre dont l'absorption à la lumière du jour est maximale.

Longueur d'onde	Couleur
447 nm	Bleu
547 nm	Jaune-vert
577 nm	Orangé

Le spectre du rayon lumineux incident est traduit en trois signaux représentant la quantité de bleu, de jaune-vert et d'orangé contenu dans la lumière. Les cônes rétiens assurent donc la transformation d'une information complexe en trois signaux: les tristimulis.

L'absorption d'énergie par les pigments des cônes engendre dans les cellules des autres couches de la rétine des impulsions électriques qui sont transmises au cortex cérébral par le nerf optique. Ce sont les impulsions de deux types:

- non antagonistes liées à l'absorption du jaune-vert et transmettant l'information de clarté,
- antagonistes liées à la comparaison rouge-vert et jaune-bleu transmettant l'information de chromaticité.

Une couleur est totalement définie par sa clarté et par sa chromaticité. Le cerveau mémorise les informations reçues et les traite en terme de sensations colorées.

Le colorimètre utilisé pour l'étude de la couleur des échantillons de bois naturel et rétifé mesure la réflectance de l'objet à analyser sur tout le spectre du visible (380-720 nm). La lumière réfléchie traverse plusieurs filtres interférentiels et la combinaison de leurs caractéristiques respectives permet de simuler les réponses tristimulaires de l'observateur standard. Nous avons utilisé pour représenter numériquement la couleur un espace colorimétrique uniforme

L, a, b Color Solid



Fig. IV.C.1. : Système CIELab (L, a, b)

CIEL*a*b* à trois dimensions (L^* , a^* et b^*) construit sur le principe des couleurs opposées, défini par la commission internationale de l'éclairage (CIE) en 1976 (Fig. IV.C.1.).

L^* est la luminance, valeur exprimée en % de la clarté de l'objet par rapport à un étalon noir ($L^* = 0$) et à un étalon idéalement blanc ($L^* = 100$).

a^* est la coordonnée chromatique sur l'axe des couleurs opposées verte ($a^* < 0$) à rouge ($a^* > 0$) qui correspond à la réponse des récepteurs "vert" et "rouge" des cellules rétiniennes à cône (sans unité).

b^* est la coordonnée chromatique sur l'axe des couleurs opposées bleu ($b^* < 0$) à jaune ($b^* > 0$) qui correspond à la réponse des récepteurs "bleu" et "vert-jaune" (pour le jaune) des cellules rétiniennes à cône (sans unité).

Ces trois nombres définissent quantitativement une couleur. De plus, le système CIEL*a*b* permet de représenter la couleur par sa saturation C^* et son angle de teinte h^* :

$$C^* = (\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (A47)$$

$$h^* = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (A48)$$

Il est ainsi possible d'appréhender, grâce aux valeurs de L^* , a^* et b^* ou L^* , C^* et h^* qui en dérivent, les différentes tonalités de la couleur (Fig. IV.C.2).

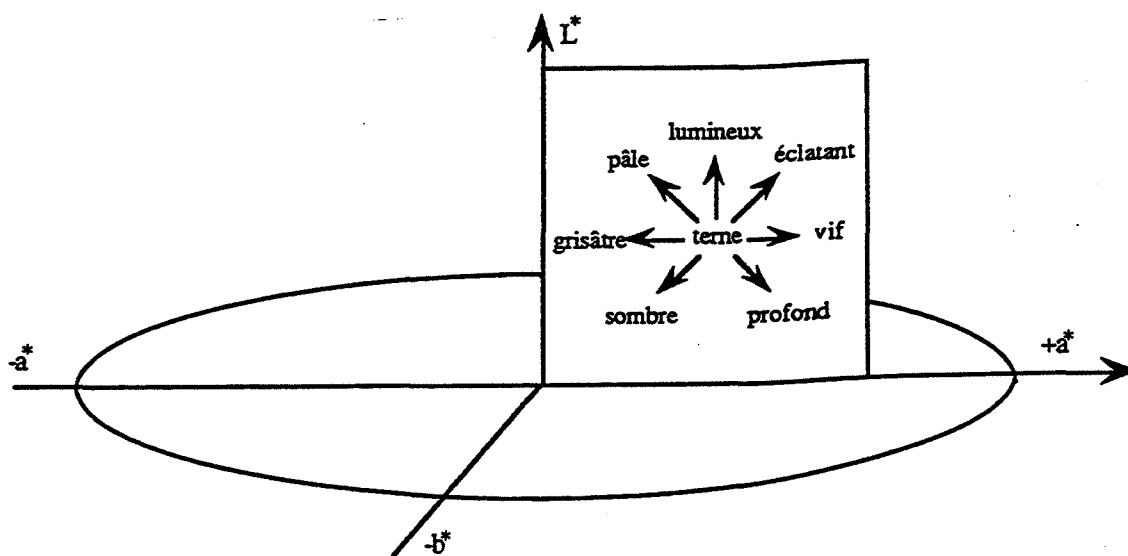


Fig. IV.C.2. : Tonalités de la couleur

IV.C.2. Points chromatiques de plusieurs essences naturelles et traitées à différentes températures pour deux temps de séjour (15 et 30 min) déterminés pour le plan RT et les plans LR ou LT

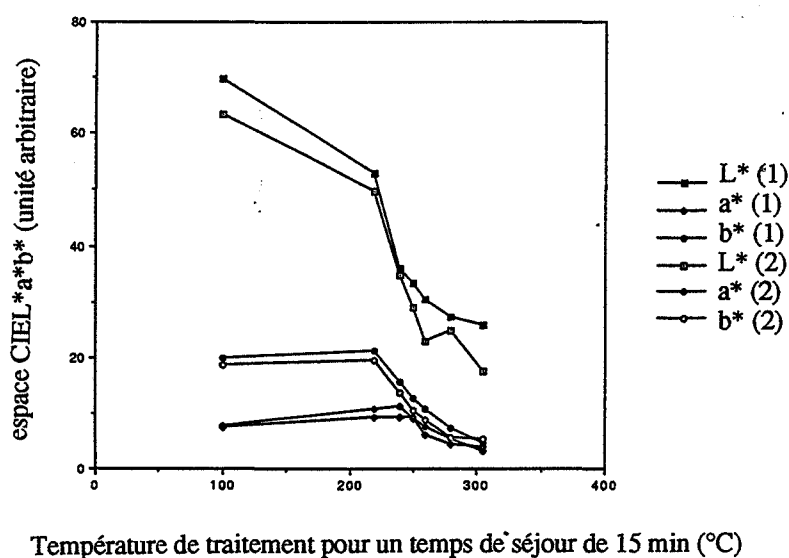


Fig. IV.C.3. : Points chromatiques du hêtre naturel et traité à différentes températures (temps de séjour 15 min) - (1) plan LR et LT et (2) Plan RT

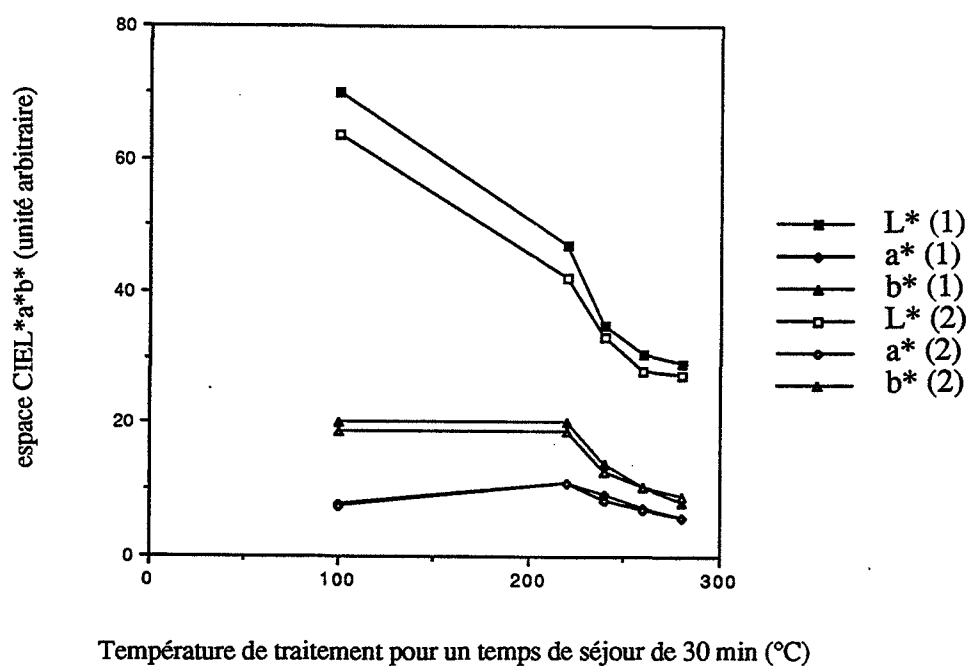


Fig. IV.C.4. : Points chromatiques du hêtre naturel et traité à différentes températures (temps de séjour 30 min) - (1) plan LR et LT et (2) Plan RT

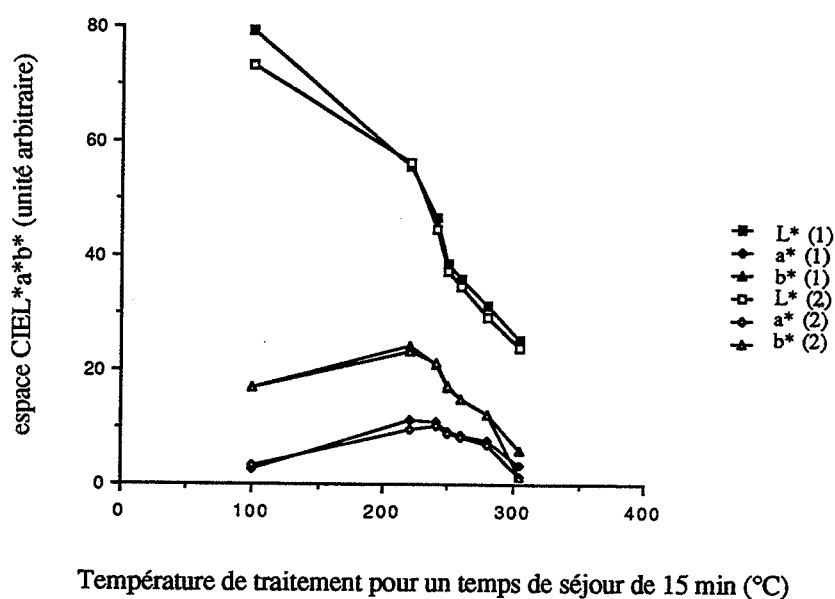


Fig. IV.C.5. : Points chromatiques du peuplier naturel et traité à différentes températures (temps de séjour 15 min) - (1) plan LR et LT et (2) Plan RT

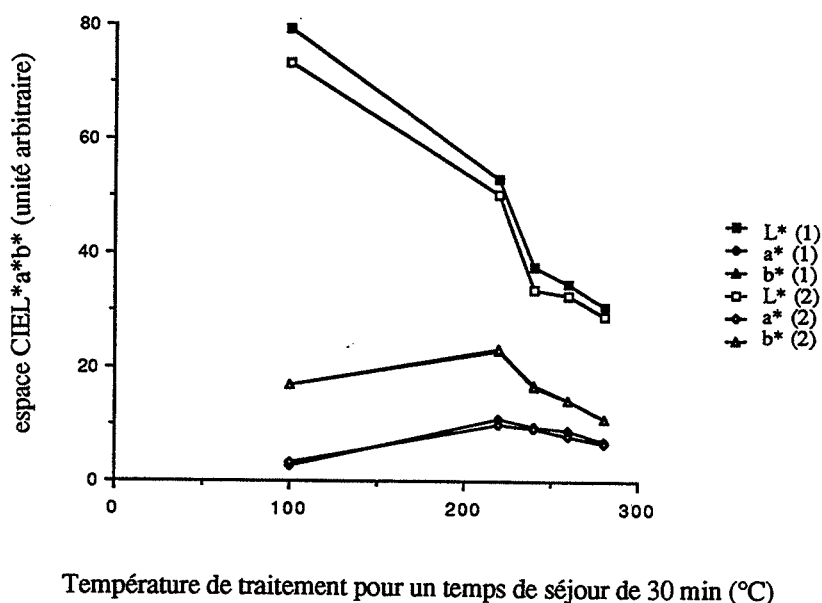


Fig. IV.C.6. : Points chromatiques du peuplier naturel et traité à différentes températures (temps de séjour 30 min) - (1) plan LR et LT et (2) Plan RT

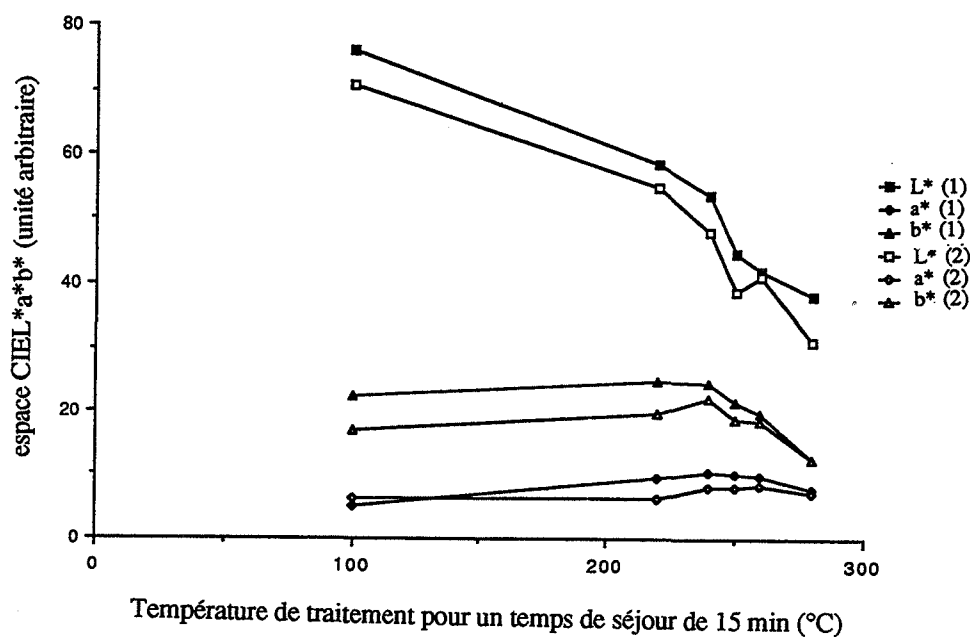


Fig. IV.C.7. : Points chromatiques du pin naturel et traité à différentes températures (temps de séjour 15 min) - (1) plan LR et LT et (2) Plan RT

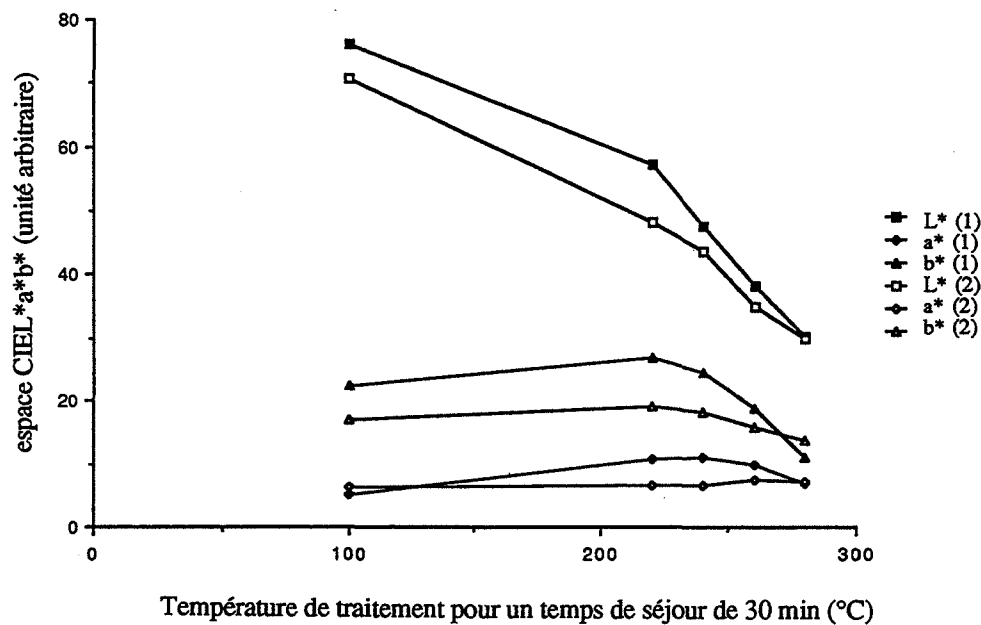


Fig. IV.C.8. : Points chromatiques du pin naturel et traité à différentes températures (temps de séjour 30 min) - (1) plan LR et LT et (2) Plan RT

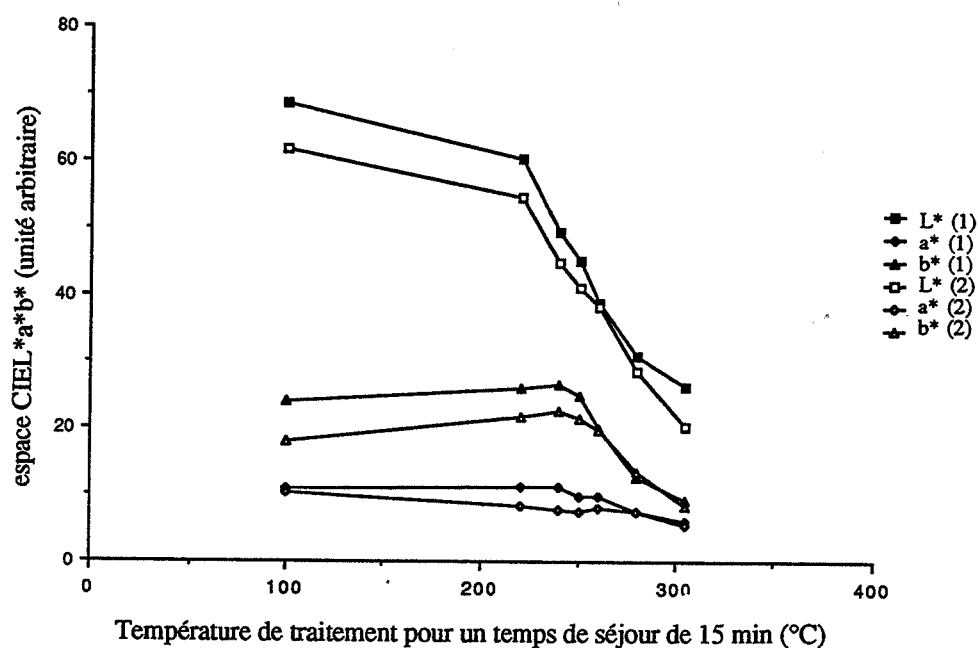


Fig. IV.C.9. : Points chromatiques du douglas naturel et traité à différentes températures (temps de séjour 15 min) - (1) plan LR et LT et (2) Plan RT

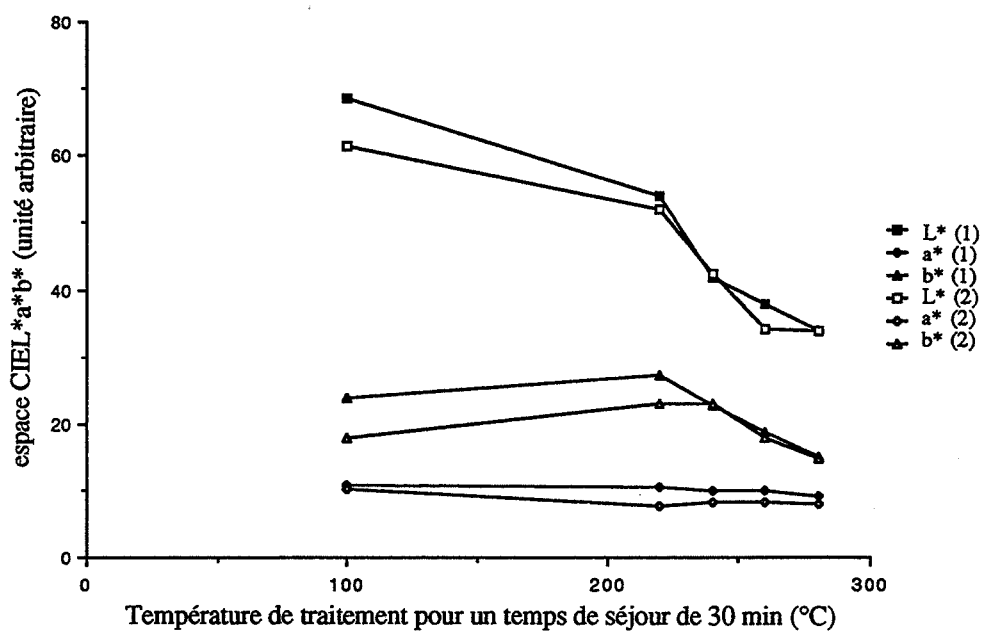


Fig. IV.C.10. : Points chromatiques du douglas naturel et traité à différentes températures (temps de séjour 30 min) - (1) plan LR et LT et (2) Plan RT

ANNEXE IV.D. : L'ANALYSE FACTORIELLE DISCRIMINANTE

IV.D.1. L'analyse factorielle discriminante (AFD)

L'analyse factorielle discriminante permet de mettre en évidence et de décrire, à l'aide d'une visualisation sur un plan factoriel approprié, les liaisons existant entre un caractère à expliquer qualitatif et un ensemble de caractères explicatifs quantitatifs [BOUROCHE, SAPORTA 80].

IV.D.1.1. Présentation de la méthode

Considérons un ensemble d'individus sur lequel nous observons un caractère qualitatif prenant q modalités (essence ou température de traitement). Chaque individu étant repéré par une seule modalité de ce caractère, nous avons ainsi défini une partition de l'ensemble des individus en q classes disjointes ($q=4$ si le caractère qualitatif est l'essence et $q=7$ si le caractère qualitatif est la température de traitement). Par ailleurs, nous mesurons sur les mêmes individus p caractères quantitatifs ($p=3$ car les caractères quantitatifs sont L^* , a^* et b^*). Le problème est le suivant: les q classes diffèrent-elles sur l'ensemble des caractères quantitatifs? Le but de l'AFD est de répondre à cette question.

Nous déterminons un nouveau caractère, combinaison linéaire des anciens caractères. Il doit prendre des valeurs les plus voisines possible pour les individus appartenant à une même classe et les plus différentes pour des individus appartenant à des classes distinctes.

IV.D.1.2. Formulation géométrique

* Variances intraclasse et interclasse

Nous observons les valeurs prises par p caractères centrés, notés $x^1, \dots, x^j, \dots, x^p$ sur n individus. Chaque individu est muni d'un poids $p_i > 0$ avec:

$$\sum_{i=1}^n p_i = 1 \quad (A49)$$

Dans l'espace des individus R^p , chaque observation est repérée par un vecteur $(x_i^1, \dots, x_i^j, \dots, x_i^p)$. Les caractères étant centrés, le centre de gravité du nuage des individus est confondu avec l'origine. La matrice de variance (totale) est alors calculée. Elle est notée:

$$V = {}^tXDX \quad (A50)$$

Considérons un nouveau caractère $c = Xu$ dont la variance est égale à:

$$\|c\|^2 = {}^t c D c = {}^t u {}^t X D X u = {}^t u V u \quad (A51)$$

La variance de ce caractère peut être décomposée en deux: variance interclasse, provenant de la dispersion des centres de gravité des q classes autour de l'origine et variance intraclasse provenant de la dispersion des individus d'une classe autour de leur centre de gravité. A chaque classe, est associé un centre de gravité $g_1, \dots, g_k, \dots, g_q$ et son poids $P_1, \dots, P_k, \dots, P_q$. Par définition, le poids d'une classe est égal à la somme des poids des observations lui appartenant.

Soit W_k la matrice de variance des p caractères calculée sur les individus de la k -ième classe. Posons:

$$W = \sum_{k=1}^q P_k W_k \quad (A52)$$

W est appelée matrice de variance intraclasse.

Soit B la matrice de variance des p caractères calculée sur le nuage des q centres de gravité munis de leur poids respectifs. B est la matrice de variance interclasse. On a alors la relation:

$$V = W + B \quad (A53)$$

La variance du caractère c s'écrit donc:

$$\|c\|^2 = {}^t u V u = {}^t u W u + {}^t u B u \quad (A54)$$

Ainsi la variance d'un caractère se décompose en une somme de deux termes:

- ${}^t u B u$, variance interclasse liée à la dispersion des centres de gravité des classes autour de l'origine;
- ${}^t u W u$, variance intraclasse liée à la dispersion des observations appartenant à une classe autour de leurs centres de gravité respectifs.

* Recherche des facteurs discriminants

Soit un caractère $c = Xu$. Nous considérons que ce caractère est parfaitement discriminant s'il prend la même valeur sur tous les individus d'une même classe et des valeurs différentes sur des individus appartenant à des classes distinctes.

Dans ce cas, ${}^t u W u = 0$ puisque à l'intérieur de chaque classe, le caractère est constant et, par conséquent, ${}^t u V u = {}^t u B u$.

Choisir le meilleur caractère discriminant revient à maximiser ${}^t u B u$, c'est à dire la variance interclasse de ce caractère.

Par définition, le premier caractère discriminant est $c=X_u$ tel que la quantité ${}^t u_B u / {}^t u_V u$ soit maximale (discrimination parfaite quand le rapport est égal à 1).

IV.D.1.3. Résultats et interprétation

Pour les deux cas traités dans la quatrième partie sur la mesure de la couleur, l'AFD est réalisée sur 135 individus, le nombre de caractères quantitatifs est égal à 3; ce sont les points chromatiques L^* , a^* et b^* et:

- $q=4$ si le caractère qualitatif est l'essence. Nous avons alors pris comme individu pour une même classe (Hêtre par exemple), tous les échantillons de hêtre naturel et traité à 220, 240, 250, 260, 280 et 305°C.

- $q=7$ si le caractère qualitatif est la température de traitement. Nous avons alors pris comme individu pour une même classe (bois traité à 280°C par exemple) tous les échantillons de bois traité à 280°C de toutes les essences.

L'interprétation des facteurs peut se faire en calculant les corrélations entre facteurs discriminants et caractères observés et en représentant le cercle des corrélations.

* Caractère qualitatif est l'essence (Fig. IV.D.1.)

Sur l'axe 1 horizontal, les caractères a^* et b^* sont davantage corrélés que L^* (corrélations inter-classes entre les variables et les axes discriminant sont -0,9138 pour b^* , -0,8798 pour a^* et -0,6023 pour L^*) alors que sur l'axe 2 (vertical), la corrélation est plus forte avec le caractère L^* (corrélations inter-classes entre les variables et les axes discriminant sont -0,7962 pour L^* , -0,4018 pour b^* et -0,3299 pour a^*). L'axe 1 sépare les classes par ordre de grandeur des variables quantitatives.

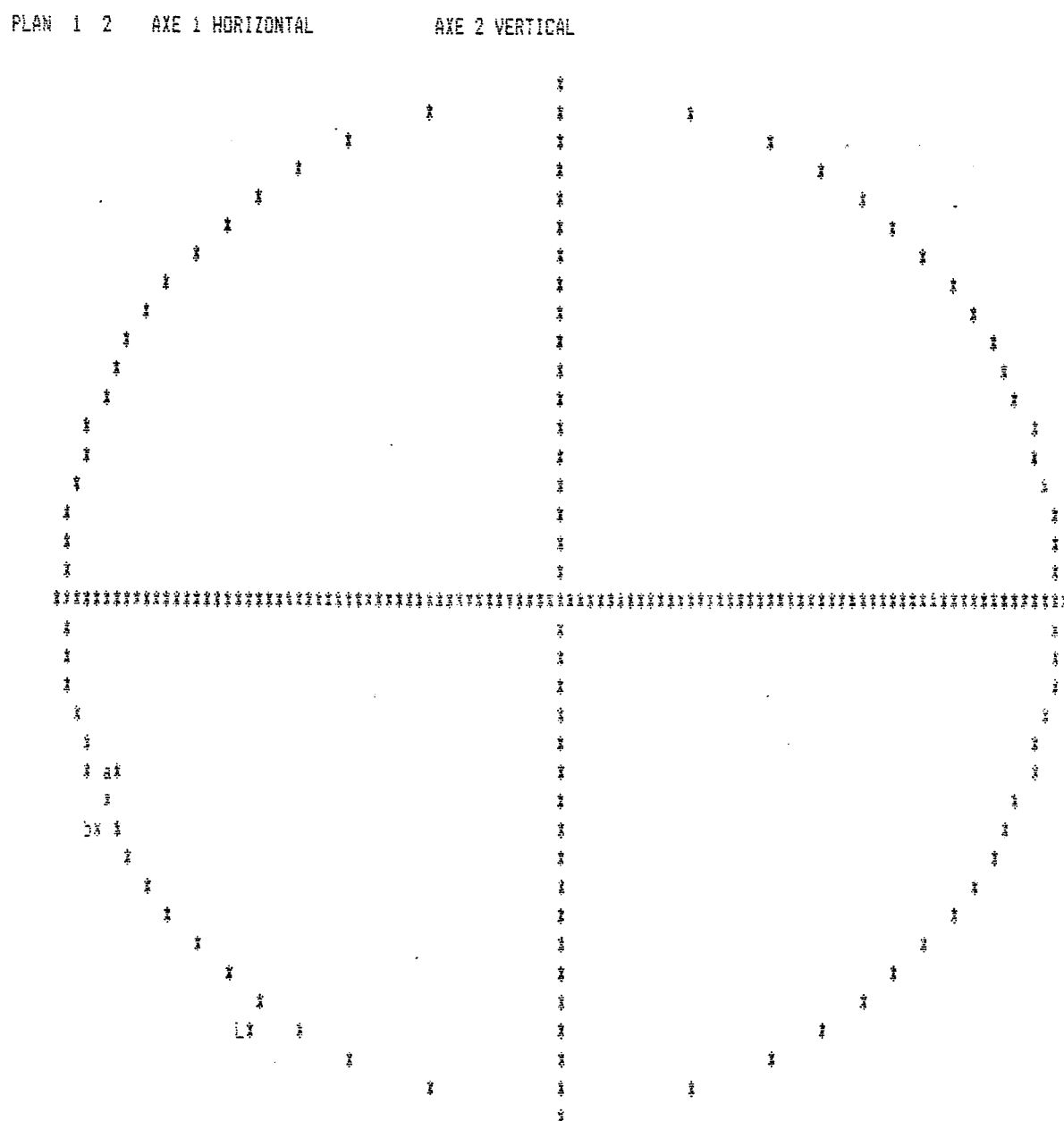


Fig. IV.D.1. Cercle des corrélations (Caractère qualitatif est l'essence)

* Caractère qualitatif est la température de traitement (Fig. IV.D.2.)

Sur l'axe 1 horizontal, la corrélation est très forte pour le caractère L* (corrélations inter-classes entre les variables et les axes discriminant sont 0,9991 pour le caractère L*). Viennent ensuite dans l'ordre les corrélations b* puis a* (corrélations inter-classes entre les variables et les axes discriminant sont 0,7575 et 0,1885 respectivement). Pour le deuxième axe vertical, la corrélation est très forte pour a*, moins importante pour b* et très faible pour L* (corrélations inter-classes entre les variables et les axes discriminant sont 0,9810, 0,6478 et 0,011 respectivement). Sur l'axe 1, c'est le caractère L* qui sépare les classes et sur l'axe 2 c'est le caractère a*.

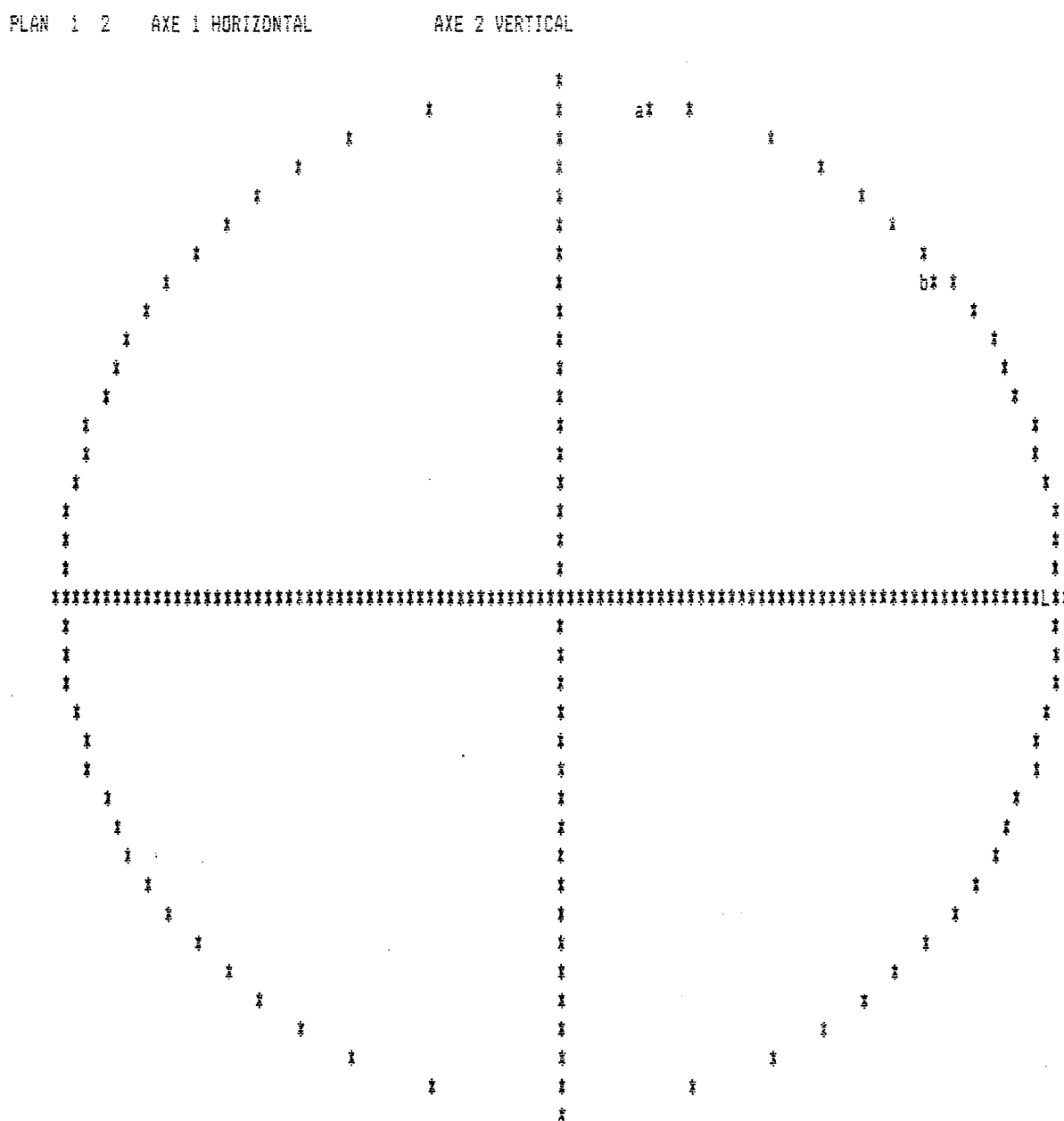


Fig. IV.D.2. Cercle des corrélations (Caractère qualitatif est la température de traitement)

Nous avons retenu les deux principaux axes discriminants pour construire une représentation des individus (échantillons de bois). Les représentations sont celles des figures données dans la quatrième partie du mémoire.

** Caractère qualitatif est l'essence*

Les échantillons de bois de la classe 1 (Hêtre) sont représentés par le chiffre 1 et leur centre de gravité par le point G₁. Les échantillons de bois de la deuxième classe (Peuplier) par 2 et G₂, ceux de la classe 3 (pin) par 3 et G₃ et ceux de la classe 4 (douglas) par 4 et G₄.

L'axe discriminant 1 horizontal explique 74% des inerties alors que l'axe 2 n'en explique que 23,5%.

Nous constatons que le premier axe horizontal sépare les 4 classes entre elles alors que sur le deuxième (axe 2 vertical), nous observons un échelonnement des individus d'une même classe en fonction de la température de traitement (Fig. IV.3.5. de la quatrième partie du mémoire). b* et a* sont des caractères de forte discrimination des essences alors que L* est représentatif du caractère de l'échelonnement des températures.

** Caractère qualitatif est la température de traitement*

Les échantillons de bois de la classe 1 (bois naturel) sont représentés par le chiffre 1 et leur centre de gravité par le point G₁. Les échantillons de bois de la deuxième classe (bois traité à 220°C) par 2 et G₂, ceux de la classe 3 (bois traité à 240°C) par 3 et G₃, ceux de la classe 4 (bois traité à 250°C) par 4 et G₄, ceux de la classe 5 (bois traité à 260°C) par 5 et G₅, ceux de la classe 6 (bois traité à 280°C) par 6 et G₆ et ceux de la classe 7 (bois traité à 305°C) par 7 et G₇.

L'axe discriminant 1 horizontal explique 57,4% des inerties alors que l'axe 2 en explique 40,8%.

Nous constatons que le caractère L* (axe 1) sépare bien les 7 classes, c'est à dire les températures de traitement. Nous retrouvons ainsi les observations précédentes faites avec la représentation ayant comme caractère qualitatif l'essence. a* et b* (axe 2) sont les caractères qui permettent de séparer les températures extrêmes des températures moyennes de traitement. Ces caractères permettent d'opposer les classes G₃ (240°C), G₂ (220°C) et G₄ (250°C) aux classes G₁ (naturel) et G₇ (305°C).

N° D'ORDRE : 97ED

NOM : AVAT Florence

SUJET : Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois jusqu'à 300°C: transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques.

SPECIALITE : Energétique

MOTS CLES : Bois - Celluloses - Hémicelluloses - Traitement thermique - Hygroscopie - Couleur - Thermogravimétrie/calorimétrie différentielle - Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier - Spectrométrie de masse - Rayons X.

RESUME

Un bois traité à une température inférieure à 300°C et sous atmosphère inerte voit sa composition chimique modifiée. Ceci a pour effet de changer sa couleur, de le rendre moins hygroscopique donc plus stable dimensionnellement et imputrescible... sans trop affaiblir ses propriétés mécaniques. Le présent travail consiste à étudier ces transformations physico-chimiques et de les corrélérer aux nouvelles caractéristiques du matériau afin d'optimiser le procédé de réтификаtion qui est dans sa phase pré-industrielle.

Les conditions opératoires (température, temps de séjour, vitesse de chauffage, gaz de balayage, pression, essence, taille, humidité...) sont déterminantes pour l'obtention du produit final. Les gaz de réaction génèrent des réactions secondaires dans le matériau qui créent une légère inhomogénéité du traitement dans la masse plus marquée à 240°C qu'à 260°C.

Le bois des résineux commence de se dégrader vers 188°C et celui des feuillus vers 195-205°C. Mais, à température plus élevée, les résineux sont plus résistants à la dégradation que les feuillus. Ceci est dû à la nature des hémicelluloses à basse température et au taux de lignines dans le bois à plus haute température.

L'aspect microscopique du bois est conservé. Par contre, pour une réтификаtion à 250°C, la structure cristalline de la cellulose est modifiée surtout dans le plan longitudinal-tangentiel. Les modifications chimiques semblent donc responsables de la diminution de l'hygroscopie du bois. Le schéma de dégradation des hémicelluloses explique le fait qu'un traitement à 220°C soit plus efficace dans le cas des résineux que celui des feuillus alors qu'à 260°C, le phénomène inverse est observé. Les fortes carboxydations et condensations qui existent à 240°C semblent très intéressantes car c'est à cette température que nous observons un minimum de reprise d'humidité dans le cas du hêtre.

La mesure de la couleur des échantillons peut être un moyen rapide pour contrôler le procédé de traitement. Le matériau fonce lorsque la température de réтификаtion augmente et un bois traité à 240°C est beaucoup plus rouge que les bois naturels et traité à 305°C.

Les propriétés du bois rétifé permettent de nouvelles applications pour le bois.